B. C. U. III 468319

LIVIA MARIA CONSTANTINESCU • EMIL ȘTEFAN BARNA

STRUCTURA MOLECULARĂ A POLIMERILOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
– 1997 –

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota III 468 319
Inventar C05561 97

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

153125

LIVIA MARIA CONSTANTINESCU EMIL ȘTEFAN BARNA

STRUCTURA MOLECULARĂ A POLIMERILOR

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenţi ştiinţifici : Prof. dr. **LUCIAN GERGESCU**
Conf. dr. **VASILE DIMA**

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA I 468319
591/97

B.C.U. Bucureşti
C 05561 97

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN 973 - 575 - 162 - 3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prefaţă

Polimerii sunt o sursă de materiale noi de o varietate aproape infinită, produşi pentru aplicaţii diverse: elastomeri, fibre textile, mase plastice, lacuri şi vopsele, cleiuri şi adezivi, izolanţi electrici, fonici şi termici, sticle organice, schimbători de ioni etc. Utilizarea acestor materiale în diversele activităţi practice determină apariţia unor cerinţe noi faţă de proprietăţile lor, fapt ce duce, în dorinţa de a satisface aceste cerinţe, la sintetizarea unor noi polimeri, de data aceasta cu proprietăţi prestabilite. Această problemă poate fi rezolvată cu succes cunoscându-se legătura dintre structura polimerilor şi proprietăţile lor. Fizica polimerilor, dispunând de un ansamblu complex de mijloace de investigare, teoretice şi experimentale, furnizează datele necesare pentru a prevedea structura unui polimer cu proprietăţi fizico-chimice anume.

Pe de altă parte, dar totuşi legate de aceeaşi problemă, sunt realizările din biofizica moleculară şi biologie, discipline de graniţă cu o extraordinară dezvoltare în ultima vreme. Prin descifrarea structurii biopolimerilor ca proteinele şi acizii nucleici au apărut şi s-au definit premizele unor cercetări cu posibile rezultate de o importanţă vitală în studiul mecanismelor eredităţii, a sintezei proteinelor, a constituţiei virusurilor etc.

Aşadar elucidarea structurii polimerilor naturali şi a producerii celor sintetici, după ce a contribuit la îmbunătăţirea condiţiilor noastre de viaţă materială, contribuie şi la dezvoltarea şi îmbunătăţirea vieţii noastre biologice.

Această carte este dedicată tratării unitare a problemei structurii moleculare a polimerilor, atât dinpunct de vedere teoretic cât şi experimental. Având în vedere complexitatea structurilor moleculare ale polimerilor, determinată de numărul de elemente şi de atomi care pot fi implicate într-un lanţ macromolecular, diferitele capitole vor trata succesiv structura moleculară a homopolimerilor liniari şi structurile asimilate, descrierea structurilor generate de orientarea legăturilor covalente din moleculele carbon (structuri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

configuraţionale), structura supermoleculară a sistemelor parţial ordonate (polimeri semicristalini) şi în sfârşit structura supermoleculară a biopolimerilor, cu rol determinant în creşterea specificităţii şi a conţinutului informaţional, caracteristice acestei clase de polimeri.

În încercarea noastră de a realiza o lucrare destinată învăţământului, care să nu fie exclusiv teoretică, ci să prezinte şi un conţinut practic, aplicativ, am făcut apel la cunoştinţele fundamentale din respectivul domeniu, îmbinate cu rezultatele celor mai recente cercetări, privite prin experienţa noastră de mulţi. În măsura în care am reuşit acest lucru, poate fi apreciată şi reuşita lucrării de faţă.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuprins

Capitolul I - INTRODUCERE 9
I.1. Materia macromoleculară şi importanţa ei 9
I.2. Evoluţia sintezei celor mai folosiţi polimeri 14
I.3. Aplicaţii ale polimerilor 17
Bibliografie 22
Capitolul II - PARTICULARITĂŢILE FIZICO-CHIMICE ŞI DE STRUCTURĂ ALE POLIMERILOR 25
II.1. Mărimea şi polidispersia macromoleculară 25
II.1.1. Mase macromoleculare medii 27
II.1.2. Grad de polimolecularitate 29
II.1.3. Fracţionarea polimerilor 30
II.1.4. Curbe de distribuţie a maselor moleculare 31
II.1.5. Masa moleculară medie sub forma generală 34
II.2. Asimetria sistemului structural macromolecular 36
II.2.1. Unităţi structurale şi lanţuri macromoleculare 36
II.2.2. Trăsături distinctive ale catenelor macromoleculare 38
II.2.3. Corelarea flexibilităţii şi reticulării macrolanţurilor 45
II.3. Legături intramoleculare şi interacţii macromoleculare. Energia forţelor de legătură 48
II.3.1. Capacitatea elementelor de a forma polimeri 49
II.4. Caracterul macromolecular 51
II.4.1. Precizarea caracterului macromolecular 51
II.4.2. Trăsăturile principale ale caracterului macromolecular şi influenţa lor asupra proprietăţilor polimerilor 52
Bibliografie 63
Capitolul III - CONFIGURAŢIA ŞI STEREOREGULARITATEA POLIMERILOR 66
III.1. Regularitatea structurii lanţurilor macromoleculare 66
III.2. Stereoregularitatea polimerilor 69
III.2.1. Stereoizomeria geometrică 69
III.2.2. Stereoizomeria optică 71
III.2.3. Stereosecvenţe 78
III.2.4. Metode de studiere a stereoregularităţii polimerilor 80
III.3. Aplicarea R.M.N. la studiul configuraţional al polimerilor 81

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.3.1. Rezonanţa magnetică nucleară a petrolului şi a carbonului-13 81
III.3.2. Stereoregularitatea nucleelor diferitelor stereosecvenţe 81
III.3.3. Analiza configuraţională a polimerilor etilenei 1,1 disubstituţii 82
III.3.4. Analiza configuraţională a polimerilor vinilici 86
III.3.5. Analiza configuraţională a polimerilor dienici 89
Bibliografie 94
Capitolul IV - STRUCTURA COPOLIMERILOR 96
IV.1. Definiţii, clasificare, proprietăţi particulare ale copolimerilor 96
IV.2. Structura şi proprietăţile caracteristice ale copolimerilor 99
IV.2.1. Structura şi proprietăţile copolimerilor în soluţie 99
IV.2.2. Structura şi proprietăţile copolimerilor în stare solidă 103
IV.3. Caracterizarea structurii copolimerilor prin metode de difuzie a radiaţiilor 111
IV.3.1. Difuzia luminii în soluţii macromoleculare. Aplicaţii la studiul structurii copolimerilor 111
IV.3.2. Difuzia elastică a neutronilor la unghiuri mici 121
IV.4. Aplicaţii ale copolimerilor. Copolimeri industriali 133
IV.4.1. Copolimeri statistici 133
IV.4.2. Copolimeri secvenţiaţi 134
IV.4.3. Copolimeri grefaţi 135
Bibliografie 136
Capitolul V - STRUCTURI SUPERMOLECULARE PARŢIAL ORDONATE. POLIMERI CRISTALINI 139
V.1. Natura cristalinităţii în polimeri 139
V.1.1. Structura bifazică a polimerilor solizi 139
V.1.2. Factori influenţi ai cristalinităţii polimerilor 141
V.1.3. Conformaţia cea mai probabilă a unei macromolecule izolate în polimeri solizi 143
V.2. Morfologia domeniilor cristaline 145
V.2.1. Modele ale formaţiunilor cristaline din polimeri 145
V.2.2. Structura sferolitelor 149
V.2.3. Structura monocristalelor polimere 159
V.3. Cristalizarea polimerilor pornind din stare topită 164

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.3.1. Mecanismul cristalizării polimerilor pornind din stare topită 164
V.3.2. Aspecte termodinamice ale procesului de cristalizare în polimeri 166
V.3.3. Structura de fază a polimerilor şi particularităţile procesului de cristalizare 167
V.3.4. Teoria cinetică a cristalizării polimerilor 170
V.4. Gradul de cristalinitate. Metode de studiere 183
V.4.1. Măsurarea volumului specific 183
V.4.2. Calorimetrie 185
V.4.3. Metode spectroscopice (Absorbţie I.R., R.M.N., difracţie de raze X) 186
V.5. Cristalinitatea indusă prin deformare mecanică. Polimeri orientaţi 189
V.5.1. Orientarea polimerilor cristalini prin întindere 189
V.5.2. Consecinţe ale orientării prin întindere 193
V.5.3. Orinetarea şi relaxarea polimerilor cristalini 194
V.5.4. Plastifierea mecanică 194
V.5.5. Metode de punere în evidenţă a gradului de orientare într-o probă de polimer cristalin aflată în stare tensionată 195
Bibliografie 197
Capitolul VI - STRUCTURA SUPERMOLECULARĂ A BIOPOLIMERILOR 201
VI.1. Biopolimerii şi condiţiile biologice 201
VI.2. Structura supermoleculară a biopolimerilor 202
VI.2.1. Structura primară 204
VI.2.2. Structura secundară 207
VI.2.3. Structura terţiară 211
VI.2.4. Structura cuaternară 215
VI.2.5. Criterii de selecţie şi calcul pentru modelul biomacromolecular cel mai probabil 216
VI.3. Structura supermoleculară şi activitatea biologică a biopolimerilor 217
VI.3.1. Păstrarea şi transmiterea informaţiei biologice 217
VI.3.2. Activitatea enzimatică 218
VI.3.3. Funcţiile mecano-structurale ale biopolimerilor 221
Bibliografie 222
Anexa 224

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul I

INTRODUCERE

I.1. Materia macromoleculară şi importanţa ei

Macromoleculele sunt molecule cu dimensiuni foarte mari (cu mase moleculare foarte mari: mii - sute de milioane) formate din unirea a sute şi mii de micromolecule care însumează zeci de mii - milioane de atomi legaţi puternic între ei. Din unirea macromoleculelor rezultă produşii macromoleculari sau polimerii.

Macromoleculele şi produşii macromoleculari (polimerii) se găsesc în scoarţa pământului, în materia vie vegetală şi animală, precum şi în produşii sintetici unde îndeplinesc roluri fundamentale de constituire, de transformare şi funcţional.

Rolul de constituire al macromoleculelor. Scoarţa pământului este alcătuită din aproape 77% polimeri anorganici [1]. Printre aceştia se află: silicaţii (aluminosilicaţii, magnozosilicaţii), sulfurile metalice, metalele[1], diversele varietăţi de cărbune elementar (diamantul, grafitul, cărbunele amorf). Aceştia suferă în scoarţa terestră transformări continue.

Rolul de transformare al macromoleculelor. Feldspaţii (aluminosilicaţii), la adâncimi foarte mari, în contact cu magma sunt transformaţi în bioxid de siliciu (sub formă de cuarţ, ametist, cristal de stâncă etc.), în borosilicaţi (de exemplu termalina) şi în alţi polimeri pe bază de siliciu.

Când aceşti feldspaţi ajung la suprafaţa pământului suferă un proces de degradare sub influenţa atmosferei, prin hidroliză, coroziune etc. şi trec în alţi produşi: montmorilonite, caolinite. În transformările de adâncime sau de suprafaţă, produşii macromoleculari anorganici s-au constituit în minerale, iar prin unirea acestora au rezultat rocile care sunt giganţi macromoleculari anorganici de asociere. În materia macromoleculară anorganică elementul central este *siliciul*, urmat de

[1] După concepţiile actuale metalele reprezintă structuri gigantice asemănătoare cu structura tridimensională a diamantului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oxigen, aluminiu, magneziu, fier.

Rolul funcţional al macromoleculelor se manifestă prin schimbul ionic din natură. Aluminosilicaţii de tipul micelor hidratate, zeoliţilor, montmorilonitelor, împreună cu substanţele humice, participă la schimbul de ioni: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-. Acest schimb ionic produce purificarea apelor (sărăcirea sau îmbogăţirea lor în ioni), fertilizarea solului, determină activităţile vitale ale plantelor etc.

Polimerii naturali participă la procesele chimice de degradare produse de agenţii atmosferici, mai ales în zonele tropicale şi temperate. Pe seama produşilor de degradare, a luminii şi a căldurii solare, a apărut materia vie (după un lung proces de transformare a materiei macromoleculare anorganice în materie macromoleculară organică).

În evoluţia materiei vii, elementele selecţionate din mediul de degradare s-au reunit sub formă de macromolecule organice, iar prin asocierea acestora s-au format celule. Numeroase astfel de celule au format ţesuturi, care reprezintă giganţi macromoleculari organici de asociere. Ţesuturile participă la alcătuirea marilor ansambluri: organismele (plante şi animale).

În materia macromoleculară organică (vie şi nevie) elementul central este *carbonul*, urmat de hidrogen, oxigen, azot.

Trecerea de la materia anorganică la cea organică vie s-a făcut continuu şi are loc şi în prezent prin intermediul produşilor macromoleculari.

Materia organică sintetizează din mediul înconjurător numai anumite elemente pe care le concentrază până la nivelul celulelor asigurând autoconservarea şi perpetuarea ei în timp şi în spaţiu.

Produşii macromoleculari sintetizaţi de materia vie se numesc *biopolimeri*. Principalele tipuri de biopolimeri se pot clasifica astfel [2, 3]:

- *hidrocarburi naturale* (poliizopreni: cauciuc natural, gutaperă),
- *polizaharide* (celuloză, amidon, glicogen, pectine, chitine, heparină, agar),
- *polinucleotide* (acizi ribonucleici şi dezoxiribonucleici),
- *proteine fibrilare* (fibroină, colagen, gelatină, cheratină, epidermină, actină, miozină) şi *globulare* (albuminele, globulinele şi prolaminele); grupul proteinelor globulare cuprinde numeroase enzime, hormoni (insulină), pigmenţi respiratori (hemoglobină) precum şi globulinele serului care asigură funcţiile de anticorpi. Dacă hidrocarburile naturale există în număr relativ redus: cauciuc natural

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(cis-poliizopren) şi gutaperca (trans-poliizopren) reprezentând izomeri ai poliizoprenului, există în schimb o foarte mare varietate de polizaharide, polinucleotide şi proteine. Tipurile şi speciile moleculare cele mai numeroase se întâlnesc la polinucleotide şi proteine, datorită faptului că primele conţin câte patru tipuri principale de molecule de bază (nucleotide), iar proteinele pot fi constituite chiar din douăzeci de aminoacizi diferiţi. Aceşti biopolimeri par să cuprindă cea mai mare parte din informaţia biologică a sistemelor vii, caracterizându-se printr-o înaltă specificitate.

Biosinteza polimerilor este determinată de necesitatea pe care o are materia vie de a obţine produşi la care să apară anumite proprietăţi morfologice şi biochimice. Astfel de proprietăţi, indispensabile pentru existenţa materiei vii, sunt necunoscute la micromolecule (H_2O, H_2SO_4 etc.).

Materia macromoleculară vie sintetizează acizii nucleici care participă direct la procesele bioenergetice fundamentale. Aceşti acizi au rol de matrice în care se sintetizează diferitele tipuri de proteine, precum şi rol de transmiţători ai caracterelor ereditare.

Materia vie sintetizează proteinele, biopolimeri cu rol plastic, funcţional, energetic, care pot forma compuşi stabili de tipul nucleoproteinelor, cromoproteinelor, lipoproteinelor, metaloproteinelor. Proteinele participă la formarea structurilor celulare. Ele formează de asemenea compuşi instabili cu cele mai variate substanţe, a căror caracteristică o constituie apariţia şi dispariţia, ca produşi intermediari ai metabolismului. Toate particularităţile biopolimerilor îşi găsesc exprimare specifică în proteine. Ele posedă o serie de proprietăţi de mare fineţe, fiind capabile de metabolism, de transformarea energiei chimice în energie mecanică şi electrică. Sub formă de materie superior organizată, proteinele determină chiar procesul gândirii: bipolimerii din creierul uman participă la reflectarea lumii înconjurătoare.

Materia vie sintetizează polizaharide cu roluri diverse: celuloza şi lignina ca materiale de susţinere (cu rol plastic) pentru regnul vegetal, amidonul ca material de rezervă pentru regnul vegetal şi glicogenul pentru regnul animal, heparina pentru a împiedica coagularea sângelui, imunozaharidele pentru apărarea contra bacteriilor etc.

Numărul mare şi foarte variat de polimeri din regnul vegetal, mineral şi animal unde îndeplinesc roluri fundamentale de formare, transformare şi funcţional arată că aproape tot ce este materie vie şi nevie este format în cea mai mare parte din polimeri. Se poate afirma deci că evoluţia materiei spre starea macromoleculară se identifică cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

însăşi dezvoltarea istorică a materiei.

În ambianţa naturii vii şi a lumii anorganice marcată precumpănitor de prezenţa apei, aerului şi a polimerilor naturali (anorganici şi organici) omul a valorificat tot mai mult şi mai bine de la o epocă la alta sursele şi resursele regnurilor animal, vegetal şi mineral, mai întâi ca atare, apoi ca materii prime pentru obţinerea produselor alimentare, a materialelor folosite pentru îmbrăcăminte (in, cânepă, bumbac, lână, piele) şi a materialelor de construcţie tradiţionale (lemnul, piatra, metalele, sticla, ceramica etc.). Pe măsura dezvoltării ştiinţei şi tehnicii s-a constatat că materialele obţinute din polimeri naturali nu mai corespund întrutotul cantitativ şi calitativ. Între lemn şi metale, de exemplu, există un mare gol prin lipsa unor materiale cu proprietăţi intermediare. De asemenea, producţia unor materiale textile (in, cânepă, bumbac) este limitată de factori climatici naturali, de bolile plantelor, de existenţa animalelor. Textilele din polimeri naturali nu sunt rezistente la apă, sunt atacate de microorganisme, putrezesc uşor. Dezvoltarea omului cere materiale mai multe, cu însuşiri mai bune.

Omului i-a trebuit însă mult timp pentru a se transforma din beneficiar al produselor naturii în creator de bunuri materiale. Devenind factor activ, conştient, unic prin rolul şi capacitatea sa de intervenţie în interacţiunea naturii vii cu lumea anorganică, omul favorizează inventiv procesul fundamental al trăirii sale civilizate.

Ştiinţa şi tehnica au realizat, prin eforturi conjugate, *polimerii sintetici* ca materiale noi, din diferite substanţe de bază. Printre aceştia se remarcă: materialele plastice (masele plastice), fibrele şi firele sintetice, cauciucurile sintetice, substanţele peliculogene (lacuri, vopsele), masticuri, adezivi, substanţe schimbătoare de ioni sau electroni. Polimerii sintetici prezintă un ansamblu de proprietăţi *specifice, noi, care dau posibilitatea ca, prin îmbinarea lor, să se obţină* cele mai variate materiale de sine stătătoare. Materialele obtinute din polimeri pot înlocui adesea alte materiale, în schimb ele sunt de multe ori de neînlocuit.

Criteriile de utilitate îmbinate armonios cu considerentele funcţional-estetice diversifică amplu şi înoitor gama produselor care revoluţionează tehnic şi ştiinţific domenii importante ca tehnologia mecanică, electrotehnică, biologia, medicina, agrotehnica, industria firelor şi a fibrelor chimice, a cauciucului, a ţesăturilor sintetice, a sticlei, a ceramicei, a articolelor şi mijloacelor atât de frecvent întâlnite în menaj, în economia casnică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Istoria producției de bunuri materiale nu a cunoscut produse care să exercite asupra omului o mai mare atracție de procurare decât aceea a obiectelor permanent necesare, confecționate din materiale polimere. Forma acestora, aspectul, culoarea, tușeul, funcționalitatea, durabilitatea, costul fac consumul lor impresionant la nivelul economiilor naționale avansate [4].

Paralel cu dezvoltarea rapidă a tehnologiei și producției polimerilor a avut loc și dezvoltarea cercetării științifice în acest domeniu. Studiul macromoleculelor cuprinde chimia, chimia fizică și fizica polimerilor. S-a creat astfel o bază fizico-chimică a tehnologiei polimerilor. Dezvoltarea rapidă a științelor macromoleculare a făcut ca această nouă ramură să pătrundă, datorită rezultatelor ei, în toate domeniile: chimie, fizică, matematică, biologie. Chimia, în primul rând, și mai târziu fizica, asigură etapele și jaloanele istorice ale dezvoltării tehnologice și tehnico-științifice, devenită atât de impetuoasă în cadrul nenumăratelor laboratoare și colective de cercetare preocupate de sinteza unor compuși noi, de imediată utilitate practică.

Pe plan mondial și la noi în țară se acordă o importanță deosebită studierii și producerii polimerilor.

Dezvoltarea științei și tehnologiei polimerilor este orientată spre găsirea de noi produși, cu caracteristici superioare celor cunoscuți până în prezent, pentru satisfacerea cerințelor mereu crescânde ale tehnicii noi din toate domeniile. În acest sens există, de exemplu, preocupări pentru crearea de polimeri sintetici cu mare stabilitate termică (până la 400-500°C și chiar mai sus), materiale cu stabilitate chimică ridicată, cu proprietăți mecanice foarte bune și proprietăți dielectrice bune pe un larg interval de temperaturi.

Pe această linie se înscriu cercetările chimiștilor și fizicienilor orientate în direcția obținerii și caracterizării unor materiale polimere superioare [5] ca materialele polimere compozite [6], materialele plastice de construcție, polimeri cristale lichide [7, 8, 9], amestecuri și aliaje polimere [10, 11], polimeri conductori [12] și supraconductori, geluri și rețele polimere [13], materiale polimere de interes biomedical, membrane polimere [14] etc.

Dezvoltarea acestor tendințe se poate realiza pe diferite căi. Una din acestea o constituie folosirea din ce în ce mai mult și a celorlalte elemente din sistemul periodic, în afara carbonului și hidrogenului: siliciu, bor, germaniu etc. Această cale se materializează în sinteza și studiul polimerilor elemento-organici care ocupă un loc intermediar între polimerii organici și cei anorganici [15]. O altă cale o constituie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

îmbunătăţirea proprietăţilor produşilor existenţi prin cunoaşterea mai aprofundată a structurii polimerilor atât sintetici cât şi naturali, strâns legată de proprietăţile lor fizico-chimice.

Fizica polimerilor, dispunând de mijloace de investigare teoretice şi de o gamă largă de metode experimentale (clasice sau moderne) îşi aduce din plin aportul la caracterizarea structurilor chimice, configuraţionale şi comformaţionale, precum şi a interacţiilor intra şi intermoleculare din polimeri. Spectroscopia de vibraţie (infraroşu şi Raman) şi posibilitatea de analizare a spectrelor asistată de calculator permite accesul la nivel molecular, la structura chimică şi la starea de organizare a polimerilor [16, 17]. Combinarea ei cu rezonanţa magnetică nucleară a protonului şi a carbonului-13 face posibilă rezolvarea multor probleme care apar în compuşii macromoleculari [18, 19]. Difuzia diferitelor tipuri de radiaţii (lumină, raze X, neutroni) stă la baza metodelor clasice, dar şi la baza unor metode moderne (difuzia neutronilor la unghiuri mici) de studiere a structurii sistemelor polimere [20, 21, 22]. Microscopia optică şi microscopia electronică constituie două tehnici complementare indispensabile în studiul structurii şi al morfologiei materialelor polimere [23]. Dintre metodele experimentale noi, microscopia tunel cu baleiaj (premiul Nobel pentru fizică 1986) a atras atenţia fizicienilor, chimiştilor, biologilor; prin aplicarea ei la studiul polimerilor s-au obţinut multe şi interesante informaţii cu privire la structura suprafeţelor polimere. Dezvoltarea informaticii face posibile stereocomputerografia şi vizualizarea conformaţiilor macromoleculare cu ajutorul calculatoarelor personale rapide, precum şi modelarea pe calculator a structurii, dinamicii şi proceselor chimice din sistemele polimere.

Volumul mare de informaţii ştiinţifice, rod al acestor cercetări, permite să se elucideze legătura care există între structura polimerilor şi proprietăţile lor fizico-chimice, dând astfel posibilitatea sintetizării de noi polimeri cu proprietăţi prestabilite.

I. 2. Evoluţia sintezei celor mai folosiţi polimeri

Apariţia polimerilor sintetici, cu unele excepţii, se înscrie în cronica tehnologică a materialelor noi care influenţează viaţa economică, ştiinţifică etc. a ultimelor decenii.

Apariţia cauciucului sintetic, a fibrelor chimice de sinteză ca şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

producţia materialelor plastice, cu câteva excepţii, se leagă practic de ultimele decenii ale acestui secol care poate fi denumit, pe drept cuvânt, şi al materialelor polimere, nu numai al energiei atomice, al zborurilor cosmice, al informaticii etc. Dezvoltarea diferitelor ramuri tehnico-economice, marcată printre altele şi de prezenţa unor materiale noi, apte să satisfacă cerinţe manufacturiere proprii celei de a doua jumătăţi a secolului trecut devine semnificativă şi prin caracterul ei de anticipaţie ştiinţifică. În acest sens, chimistul englez Alexander Parkes, care a elaborat o metodă de vulcanizare a cauciucului la rece, arăta în anul 1865, că a promovat ideea producerii industriale a unui material care întruneşte însuşiriile fildeşului, lemnului, cauciucului, gutaperciі etc, fiind convins că astfel se vor înlocui cu succes materii prime costisitoare. Acumularea în timp a informaţiei ştiinţifice şi a experienţei tehnologiei chimice a determinat saltul calitativ al chimiei de sinteză graţie căreia s-a ajuns la obţinerea polimerilor moderni.

Realizarea polimerilor sintetici ca materiale noi din diferite substanţe de bază conturează o cronografie proprie.

Sinteza acidului oxalic, reuşită de F. Wöhler în 1824 urmată de sinteza ureei, apoi a unor zaharuri (Butlerov) şi a unor compuşi graşi (Berthelot) au constituit succese de importanţă istorică pentru producţia materială prin sinteză chimică.

În a doua jumătate a secolului trecut a început să se contureze teoria structurii chimice care a orientat şi a înlesnit munca laborioasă a chimiştilor spre realizarea unor compuşi organici noi cu proprietăţi remarcabile. Elucidarea unor idei şi concepţii noi, ca şi teoretizarea unor procese şi interdependenţe cinetico-structurale influenţează printre altele chimia macromoleculară şi producerea materialelor plastice, a primilor polimeri sintetici.

Celuloza, celuloidul şi materialele plastice celulozice au, ca şi cauciucul [24], o istorie a lor, prilejuind observaţia că între găsirea materiei prime, perioada obţinerii polimerului în laborator şi producerea industrială a acestuia se aşează intervale de timp destul de lungi. Astfel, aflarea celulozei, ca material natural, cu structură regăsită în polimerul obţinut din ea, după diverse tratamente chimice, are loc în perioada 1840-1845, pe când celuloidul ca polimer a fost obţinut de J. W. Hyatt în 1870 prin dizolvarea nitrocelulozei în alcool camforat şi produs industrial după mai bine de două decenii în SUA.

Celuloidului, ca singurul material plastic utilizat mult timp în tehnică, i s-a adăugat în anul 1877 un material natural produs de o varietate de insecte (Coccus lacca) care trăiesc pe arbuştii tropicali din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

specia Rhus Vernicifera, pe care Edison, la inventarea fonografului, l-a folosit pentru imprimare. Acest material, numit şelac, şi-a găsit o primă întrebuinţare ca disc de gramofon în industria aparatelor muzicale. În prima jumătate a cestui secol o bună parte din discurile de fonograf se confecţionau din răşină de lac termoplastică, înlocuită apoi cu mai mult succes de noi şi superioare materiale sintetice, de tip vinilic. Clorura de vinil fusese descoperită de chimistul francez Regnault în perioada 1838-1845, dar capacitatea ei de polimerizare nu a fost relevată potenţial decât după patru decenii, pentru ca abia în 1914 să se realizeze polimerizarea ei în laborator şi numai după 1930 să se ajungă la producerea industrială a policlorurii de vinil, atât de larg folosită astăzi.

Între descoperirea materiei prime necesară producerii poliacetatului de vinil şi perioada polimerizării la scară industrială a acestuia (1936) s-a scurs aproape un veac.

Polistirenul, produs industrial în anii 1923-1925 a fost precedat cronologic cu câteva decenii de obţinerea în laborator a stirenului polimerizabil.

Galalitul, care imită chihlimbarul, a fost obţinut în laborator aproape întâmplător ca masă plastică derivată din cazeina extrasă din lapte tratată cu formaldehidă, la sfârşitul secolului trecut. Descoperirea bachelitei ca prim material plastic eminamente sintetic în anul 1909, de doctorul belgian L. H. Baekeland nu poate fi pusă însă pe seama hazardului cum se mai spune uneori, fiind rezultatul unor îndelungi cercetări privind condensarea fenolului cu formaldehida, începute de chimistul german A. Bayer, încă din 1872. Răşinile din familia bachelitei, ca produse de policondensare, diversificate eficient în clasa fenoplastelor, domină şi în prezent prin termoreactivitatea lor şi rezistenţa chimică domeniul articolelor electrotehnice solicitate în consum ca întrerupătore, prize, ştechere, socluri şi plăci, tuburi izolatoare. Obţinerea materiilor prime şi producerea în laborator a materialelor polimere anterior menţionate a contribuit la dezvoltarea procesului industrial şi tehnologiei capabile să realizeze în deceniile acestui secol clasele importante de polimeri sintetici în anii sau perioadele menţionate în paranteze după cum urmează: polimetacrilaţi (1928-1930), cauciuc butadienic (1932), poliamide (1932-1937), polietilenă (1939), cauciuc butadien-stirenic (1932-1940), poliesteri (1943), siliconi (1943), politetrafluoretilenă (1942), răşini epoxidice (1940-1945), policarbonaţi (1953), poliformaldehide (1957), polioxifenilene (1959), poliimide (1963), polisulfonaţi (1966), continuând cu ionomeri, polialomeri şi alţi produşi de dată mai recentă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. 3. Aplicaţii ale polimerilor

Polimerii naturali şi sintetici, ca materiale moderne cu ample şi variate utilităţi tehnico-economice, datoresc excepţionala lor aplicabilitate particularităţilor de structură şi proprietăţilor fizico-chimice care decurg din acestea.

Nu există sector de activitate tehnico-economică în care polimerii să nu-şi facă remarcată prezenţă, uneori de neînlocuit.

De la aplicaţiile timide şi discrete ale bachelitei, ca prim material plastic eminamente sintetic şi până la poliacetilena supraconductoare au fost străbătute distanţe enorme din punct de vedere tehnic şi tehnologic.

O bună parte a polimerilor sintetici prezintă calităţi tehnologice şi tehnico-ştiinţifice cu totul particulare. Un exemplu este furnizat de elastomeri [24, 25]; elasticitatea înaltă a acestor polimeri, adică însuşirea lor de a suporta alungiri relative reversibile de circa $(\upsilon - 8) \cdot 10^2\%$ îi face de neînlocuit în multe sectoare de activitate tehnică. Polimerii şi în special elastomerii pot fi comparaţi prin rolul jucat în dezvoltarea economiei, cu metalele, materialele de construcţie, materiile prime şi combustibilii de mare utilitate progresului tehnic şi social. Producţia de cauciuc sintetic destinat confecţionării pneumaticelor, pneurilor, foliilor şi peliculelor rezistente la agenţi chimici, termomecanici etc. a căpătat în ultimii ani valenţe şi dimensiuni tehnico-ştiinţifice nebănuite. Elastomerii copolimerici din metil şi fenilsiloxani rezistă în aer la temperaturi apropiate de 500°C, iar polifluoroprenele sunt deosebit de rezistente la temperaturi joase.

Aprecierea după proprietăţi şi aplicaţii comportă diverse alte criterii şi corelări proprii cercetării fundamentale. Aşa de exemplu, se are în vedere faptul că un polimer ca politetrafluoretilena (PTFE), denumit comercial Teflon, Allon, Fluon, Algoflon, Hostaflon etc, după producător, nu este nici termoplastic, nici termoformabil şi se extrudează doar în prezenţa unui solvent; s-a ajuns însă la un polimer termoplastic, şi anume la politrifluoromonocloretilena (PTFCE), denumită comercial Kel-F, Fluorotenă, prin substituirea în molecula de bază a unui atom de fluor cu un atom de clor. Trecerea de la PTFE la PTFCE, de la proprietăţile şi aplicaţiile unuia la ale celuilalt, nu a constituit doar o simplă reacţie de substituire. Teflonul, stabil până la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

400 °C este preferat în industria mecanică pentru coeficientul său de frecare relativ mic, fiind folosit în mecanisme de glisare, în segmente de piston pentru compresoare de oxigen, sau ca garnituri de autoclave etc. Din PTFE se fac în industria electrotehnică diverse piese de conexiune ca fişe coaxiale, suporturi de tuburi electronice sau de antene, electroizolanţi pentru termocupluri. Unele statistici relevă chiar constatarea că din cei 120km de cabluri electrice utilizate în construcţia prototipului aviatic Concorde, 90km au izolaţie de PTFE. Cosmonautica, informatica, electronica, sistemele radar beneficiază, de asemenea, de funcţionalitatea specifică a unor dispozitive cu piese şi repere din PTFE. În industria chimică, datorită inerţiei sale chimice, PTFE serveşte la confecţionarea de tuburi, vane, piese de etanşeitate, membrane, filtre, accesorii de pompe centrifuge, agitatoare etc. Teflonul are utilizări speciale în energetica nucleară, dată fiind deosebita sa capacitate anticorozivă; se dovedeşte superior aurului şi platinei la acţiunea acizilor sau bazelor.

PTFCE prezintă caracteristici superioare PTFE în privinţa calităţii unor produse ca tuburi, joncţiuni, filme etc. Rezistă la heliu lichid şi are imoprtante aplicaţii în criogenie. Amatorii de statistică au constatat că peste 100.000 de piese din construcţia uzinelor de separare a izotopilor de la Pierrelatte (Franţa) sunt confecţionate din PTFCE.

Aplicaţii deosebite îşi găseşte polimetacrilatul de metil sub formă de sticlă organică (Plexiglas, Perspex, Diakon, Lucite etc.) incoloră, perfect transparentă şi cu execelente proprietăţi optice; o asemenea sticlă incasabilă şi pluridimensional conducătoare de lumină (transmite lumina şi în sens longitudinal nu numai transversal) are utile şi interesante aplicaţii în perfecţionarea instrumentarului chirurgical, în realizarea geamurilor destinate aeronauticii etc.

Polimerii semiconductori [26] şi fotoconductori prezintă de câteva decenii posibilităţi de aplicare deosebit de atractive. Valorificarea proprietăţilor decurgând din supraconductibilitatea la temperatură ambiantă a unor semiconductori organici ar putea să permită construirea şi exploatarea unor vehicule cu tracţiune magnetică pe şine supraconductoare. Supraconductibilitatea electrică a polimerilor semiconductori poate constitui premiza transportului fără pierderi de energie electrică, sau a obţinerii de câmpuri magnetice foarte puternice. Teoretic se preconizează sintetizarea unei poliene liniare monosubstituită cu o grupare cianică, aptă să furnizeze un model supraconductor, cum este considerată poliarilacetilena.

Materialele polimere compozite (sisteme mixte cu un component

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

macromolecular) au şi ele, ca şi polimerii sau coplimerii utilizaţi în tehnică, numeroase aplicaţii practice [27]. Astfel, în industria electrotehnică au diferite întrebuinţări textolitul, azbotextolitul, sticlotextolitul ca materiale plastice cu umplutură de ţesături în răşină. Din materialele stratificate produse prin presarea ţesăturilor din bumbac impregnate cu răşini fenol-formaldehidice se fac căşti de protecţie pentru muncitorii care lucrează în condiţii de periculozitate (mineri, constructori etc), role izolatoare, componente de transformatori. Azbotextolitul obţinut prin impregnarea ţesăturilor de azbest cu răşină fenolică se foloseşte la realizarea unor garnituri utilizabile la temperaturi înalte, a unor mecanisme de cuplare sau dispozitive de frânare. În confecţionarea de panouri, carcase, bucşe şi alte piese solicitate mecanic prin compresiune, tracţiune, încovoiere etc. se dovedeşte de un real folos pertinaxul produs prin impregnarea hârtiei cu răşină fenolică.

Un interes deosebit din punct de vedere al aplicaţiilor îl prezintă cristalele lichide polimere [28-30], situate la graniţa celor două domenii ştiinţifice al cristalelor lichide şi al polimerilor, care până în anii 1950 se ignorau reciproc.

Primele cristale lichide polimere cu dezvoltare industrială sunt poliamidele aromatice sau aramidele (polimeri liotropi), ai căror reprezentanţi mai cunoscuţi sunt poli p-fenilen tereftalamida şi derivaţii săi, comercializate în 1974 de Du Pont de Nemours sub numele de Kevlar (filme şi fibre). Fibrele de Kevlar posedă proprietăţi specifice (tenacitate, rezistenţă la rupere) superioare celor ale oţelului. Datorită calităţilor sale deosebite: punct de topire şi de înmuiere ridicate, stabilitate termică, excelentă rezistenţă la foc, densitate mică, bune proprietăţi dielectrice, rezistenţă la oboseală, la flexiune, la rupere, Kevlarul este folosit ca fibră de întărire pentru materialele compozite de performanţă, în aeronautică, în industria de apărare (blindaje), echipamente sportive de înalt nivel, la fabricarea de textile speciale, pentru haine de protecţie, veste anti-glonţ, paraşute etc. Principala problemă a Kevlarului o constituie însă imposibilitatea de a fi folosit sub forma de piese masive. Sinteza şi caracterizarea în 1975 a poliesterilor termotropi a permis obţinerea de produşi cu înalte performanţe tehnice având orice formă (filme, fibre, piese masive obţinute prin injecţie, extrudere sau mulare). Doi poliesteri aromatici: Xydar şi Vectra fac obiectul comercializării începând din anul 1985. Polimerii termotropi liniari posedă numeroase avantaje ca posibilităţi excepţionale de formare, excelente proprietăţi mecanice, excelentă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

stabilitate dimensională, remarcabilă inerţie chimică, chiar şi la temperatură ridicată, imflamabilitate scăzută şi capacitate de autoextincţie, care fac din aceşti polimeri cristale lichide materiale de elecţie pentru industria chimică, aeronautică, electrotehnică şi electronică etc.

Au fost de asemenea sintetizaţi polimeri care valorifică diferitele proprietăţi ale cristalelor lichide convenţionale (micromoleculare), cum sunt comportarea în câmp electric şi în câmp magnetic. Astfel din 1984, în unele industrii, se lucrează pe astfel de sisteme cu aplicaţii interesante în domeniul afişajului, al stocării de informaţii şi al opticii neliniare.

Poliizoprenul, polietilena, polipropilena, polimetacrilatul de metil sunt frecvent utilizate în medicină. Astfel cauciucul siliconic şi în genaral diverse tipuri de elastomeri se folosesc pentru protezarea vasculară, polietilena în artro-osteoplastie, polipropilena în tehnica suturilor chirurgicale. Se practică curent alloplastia craniană cu polimetacrilaţi şi polietilenă. Polimetacrilaţii stau de asemenea la baza a numeroase şi importante aplicaţii în medicină ca cimenturi acrilice chirurgicale radioopace pentru fixarea ortopedică, lentile de contact pentru corijarea funcţiei vizuale, o gamă largă de materiale polimere compozite pe bază de polimetacrilaţi folosite în protezarea dentară [31, 32].

Hidrogelurile polimere (polimeri şi copolimeri hidroabsorbanţi reticulaţi) au numeroase aplicaţii în economie unde ocupă segmente de piaţă devenite deja tradiţionale: floculanţi, lianţi pentru ferite, adezivi, materiale compozite. Dintre acestea se remarcă hidrogelurile hidroabsorbante cu capacitate de gonflare mare cum sunt, de exemplu, produsele Polifin (copolimeri acrilici obţinuţi prin iradiere gamma) în soluţii apoase, cu aplicaţii în hidrometalurgia neferoasă, a nemetaliferelor şi metalelor rare, în tratarea apelor reziduale şi potabile, a apelor municipale [33]. Hidrogelurile polimere cu grad de gonflare foarte mare includ de asemenea o gamă largă de polielectroliţi anionici şi cationici [34, 35]; aceştia sunt floculanţi eficienţi ai suspensiilor apoase, iar prin aditivarea cu trietanolamină, glicerină, acetonă se obţin adezivi pe bază de soluţii polimere apoase pentru hârtie, lemn, porţelan, etichete autoadezive. Materialele compozite hidrogel-poliesteri sunt folosite ca înlocuitori de meninge şi pentru confecţionarea de electrozi biomedicali.

Lacurile fenolice pentru protejări de utilaje, lacurile vinilice, nitrolacurile, materialele de protecţie anticorozivă, sau cele cu rol de scut termic, duroplastele, adezivii sunt implicate frecvent în activitatea tehnico-ştiinţifică curentă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Polimerii de origine naturală prezintă de asemenea interes din punct de vedere al aplicaţiilor. Polizaharidele, polimeri hidrosolubili de origine naturală, au largă utilizare în industrie datorită capacităţii lor de a modifica proprietăţile reologice ale apei, chiar şi la concentraţii mici de polimer. Aceşti polimeri sunt în general utilizaţi ca angroşanţi, gelifianţi, agenţi de flocurare şi pentru stabilizarea suspensiilor. Astfel scleroglucanul, polizaharid neionic produs de o ciupercă (fungus sclerotium rolfsii) este folosit pentru creşterea vâscozităţii unor soluţii. El prezintă un interes deosebit pentru recuperarea asistată a petrolului datorită neutralităţii sale, vâscozităţii ridicate precum şi marii stabilităţi în temperatură [36-40]. Unele polizaharide, cum sunt schizofilanul şi lentinanul sunt experimentate pentru efectele lor presupus antitumorale [41, 42].

Datele mai sus menţionate sunt doar câteva exemple menite să ilustreze ampla şi variata utilitate tehnico-economică şi ştiinţifică a polimerilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. V. V. Korşak, Progrese în chimia polimerilor, Editura ştiinţifică, Bucureşti (1968).
2. O. Hörer, Structura biopolimerilor, Editura Ştiinţifică, Bucureşti (1970).
3. Chimie macromoléculaire, vol. II, sous la direction de G. Champetier, Hermann, Paris (1972).
4. C. Wippler, Bulletin de l'Union des Physiciens, 521, 297 (1970).
5. Some Perspective Trends in Modern Polymer Science, Visokomolek. Soed. T. 32, 9, 1795 (1990).
6. L. Pilato, M. Michno, Advanced Composite Materials, Springer-Verlag, Berlin (1994).
7. R. Duran, D. Guillon, P. Gramain, A. Skoulios, J. Phys. Paris, 49, 1455 (1988).
8. P. Weber, D. Guillon, A. Skoulios, R. D. Miller, Liq. Crist., 8, 825 (1990).
9. A. Skoulios, Makromol. Chem. - Macromol. Symp., 62, 201 (1992).
10. Initiation à la Chimie et à la Pysico-Chimie Macromoléculaires, vol. 6, Mélanges de polymères, G. F. P., Strasbourg (1988).
11. H. Benoît, M. Benmouna, W. L. Wu, Macromolecules, 23, 1511 (1990).
12. X. F. Zhong, B. François, Synthet. Metal 29, E35 (1989).
13. Y. Gnanou, P. Lutz, P. Rempp, Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys., 189, 2885 (1988).
14. P. Pincus, J. F. Joanny, D. Adelman, Europhysics Letters, 11, 763 (1990).
15. Organometallic Polymers, Ch. Carraher, J.. Sheats, Ch. Pittman (Eds.), Academic Press, New York (1978).
16. H. W. Siesler, K. Holland-Moritz, Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, M. Deker (Ed.), New York (1980).
17. B. Jasse, Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers, H. Ishida (Ed.), Plenum Press, New York (1987).
18. W. W. Fleming, C. A. Fyfe, R. D. Kendrick, J. R. Lyerla, H. Vanni, C. S. Yannony, Polymer Characterization by ESR and NMR, A. E.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Woodward and F. A. Bovey (Eds.), American Chemical Society, Washington, D. C. (1980), A. C. S., Symp. Ser. No 142.
19. Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers vol. 1. Q. T. Pham, R. Petiaud, S. C. M., Paris (1980), vol. 2. Q. T. Pham, R. Petiaud, H. Waton, Wiley (1983), vol. 3. Q. T. Pham, R. Petiaud, M. F. Lauro, H. Waton, Wiley (1984).
20. M. H. Grimsditch, Light Scattering in Solid, Springer, Berlin, (1994).
21. C. Strazielle, H. Benoit, Diffusion de la lumière par les polymères, în Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie macromoléculaires, vol. 10, G. F. P., Strasbourg (1996).
22. J. S. Higgins, H. Benoit, Polymers and Neutron Scattering, Oxford University Press (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter), Cambridge (1994).
23. D. A. Hensley, The Light Microscopy of Synthetic Polymers, Microscopy handbooks. Royal Microscopic Society, Oxford University Press (1984).
24. I. Petrea, L. M. Ionescu, Fizica elastomerilor, Reologie, E. D. P., Bucureşti (1981).
25. Elastomers and Rubber Compounding Materials. Manufacture, Properties and Applications, I. Franta (Ed.), Studies in Polymer Science, 1, Elsevier (1989).
26. M. Kryszewski, Semiconducting Plymers, PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa (1980).
27. Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 7, Matériaux Composites à Base de Polymères, G. F. P., Strasbourg (1989).
28. Polymeric Liquid Crystals, A. Blumstein (Ed.), Plenum Press, New York (1985).
29. Recent Advances in Liquid Cristalline Polymers, L. Chapoy (Ed.), Elsevier Applied Science, London (1985).
30. C. Noel, „Les cristaux liquides polymères", în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 8, G. F. P., Strasbourg (1990).
31. International Symposium on Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, G. Vanherle, D. C. Smith (Eds.), Peter Szulc Publishing Co., Netherlands (1985).
32. L. M. Constantinescu, C. Berlic, Rom. Rep. Phys., vol 48, Nos. 5-6, (1996).
33. M. Drăguşin, Teză de doctorat, Bucureşti (1995).
34. M. Drăguşin, Rad. Chem., 45, 615 (1995).
35. S. J. Candau, A. Peters, F. Schosseler, „Water Swellable Polymeric Networks" în Polymers for Avdvanced Structures, 665 (1988),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VCH Publishers Inc.
36. C. Noïk, J. Lecurtier, G. Chauveteau, Am. Chem. Soc. Div. Polymeric Mat., 57, 380 (1987).
37. T. El Ouriaghli, Thèse, Strasbourg (1989).
38. M. Rinaudo, M. Milas, B. Tinland, E. A. Dawes, Novel Biodegradable Microbial Polymers, 349, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990).
39. M. Rinaudo, W. G. Glasser, H. Hatakeyama (Eds.), A. C. S. Symposium Series 489, 24 (1992); American Chemical Society, Washington, D. C.
40. M. Rinaudo, J. Appl. Polym. Sci.-Appl. Polym. Symp., 52, 11 (1993).
41. M. Suzuki, T. Arika, K. Amemiya, M. Fujiwara, Japan, J. Exp. Med., 52, 59 (1982).
42. T. Yanaki, Thesis, Osaka University (1984).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTICULARITĂŢILE FIZICO-CHIMICE ŞI DE STRUCTURĂ ALE POLIMERILOR

Principalele aspecte structurale ale polimerilor sunt: mărimea şi polidispersia macromoleculară, asimetria sistemului structural macromolecular, energia forţelor de legătură, caracterul macromolecular.

II.1. Mărimea şi polidispersia macromoleculară

Macromoleculele sunt constituite din unirea mai multor micromolecule, ale căror atomi fac parte din elementele polivalente ale sistemului periodic, cu o energie de legătură mai mare de 37 kcal/mol şi care se găsesc în grupele II, III, IV, V, VI şi VIII ale sistemului periodic.

Din cauza numărului mare de micromolecule acestea au *grad de polimerizare*, respectiv *masă moleculară mare*, chiar foarte mare: de la zeci de mii până la milioane. Masa moleculară a unei macromolecule (M) se exprimă în funcţie de masa moleculară a unei micromolecule de bază (M_0) prin relaţia următoare:

$$M = P \cdot M_0 \qquad \text{(II.1)}$$

în care P reprezintă gradul de polimerizare.

În acelaşi compus macromolecular nu toate macromoleculele au acelaşi grad de polimerizare (aceeaşi masă moleculară). Există un amestec de macromolecule, în care o macromoleculă cu un anumit grad de polimerizare este dispersată printre altele, cu grade diferite de polimerizare. Un astfel de amestec constituie un *amestec polidispers de macromolecule.*

Macromoleculele de aceeaşi natură, deşi diferite între ele din cauza *polidispersiei după dimensiuni* au totuşi comun principiul de construcţie al seriei omoloage: aceasta este construită din acelaşi fel de termeni, un termen al seriei diferind de cel precedent, sau de cel imediat următor cu cel puţin o unitate structurală (o micromoleculă). De exemplu, *polietilena* este constituită dintr-un amestec de hidrocarburi, adică de macromolecule care diferă între ele printr-un număr mai mare sau mic de grupări metilen(CH_2) : $[-- CH_2 --]_{1000}$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$[--CH_2--]_{2500}$ etc. Într-adevăr aceste macromolecule au aceeaşi structură chimică, dar grad de polimerizare diferit.

Având gruparea CH_2 comună, termenii sunt *omologi*; deoarece sunt polimeri, ei se numesc *polimeri-omologi*, iar seria din care fac parte se numeşte serie *polimer-omoloagă*.

Polimerii omologi sunt formaţi dintr-un număr mare de unităţi structurale şi alcătuiesc termenii superiori ai diferitelor serii omoloage din chimia organică.

De exemplu *polimetilenele* sunt omologii superiori ai hidrocarburilor parafinice saturate: $C_n H_{2n+2}$.

Hidrocarburi saturate:

Serie omoloagă { CH_4 metan; C_2H_6 etan; C_3H_8 propan; C_4H_{10} butan } micromolecule; ... ; C_nH_{2n+2}

Atunci când n este foarte mare, de ordinul sutelor, miilor, zecilor de mii, avem de a face cu *polimeri*.

Amestecurile de polimeri omologi pot fi separate prin diferite metode în *fracţii* care conţin componente cu valori ale masei moleculare (respectiv ale gradului de polimerizare) apropiate.

Polidispersia după masa moleculară (după dimensiuni) are consecinţe asupra proprietăţilor polimerilor care, prin aceasta, se deosebesc net de compuşii micromoleculari.

Astfel, masa moleculară a polimerilor este o valoare *medie statistică* şi nu o constantă care să determine proprietăţile individuale ale substanţei date. Valorile obţinute în determinările experimentale de masă moleculară reprezintă numai indicaţii asupra *masei moleculare medii statistice*. În general pentru un polimer se indică o masă moleculară medie, $\overline{M}$ şi un grad mediu de polimerizare, $\overline{P}$.

O a doua consecinţă a polidispersiei după masa moleculară constă în aceea că *macromoleculele*, nefiind identice (ca lungime), *nu pot forma un corp chimic pur*. Deci produşii macromoleculari în alcătuirea cărora intră macromolecule *nu pot avea constante fizice fixe*, ci numai *intervale*. De exemplu, polimerii nu au temperatură fixă de topire, ci numai intervale de topire etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Amestecurile de polimeri omologi pot fi separate prin diferite metode în fracţii care conţin componente cu valori ale mesei moleculare apropiate. Până astăzi nu s-a reuşit să se obţină fracţii unitare, care să fie caracterizate drept compuşi macromoleculari chimic puri.

II.1.1. Mase moleculare medii

Pentru masa moleculară a unui polimer se definesc, în general, patru valori medii:

a) *Masa moleculară medie numerică*, $\overline{M}_n$, se exprimă prin raportul dintre masa totală a probei şi numărul de macromolecule pe care le conţine:

$$\overline{M}_n = nM_1 + n_2M_2 + \cdots = \frac{N_1}{\sum_i N_i} M_1 + \frac{N_2}{\sum_i N_i} M_2 + \cdots = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i \qquad \text{(II.2)}$$

unde:

M_i reprezintă masa moleculară a unei macromolecule din specia i,

N_i - numărul de macromolecule din specia i,

$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$ - *fracţia numerică* a speciei i (II.3)

produsul $n_i M_i$ - masa speciei i,

$\sum_i n_i M_i$ - masa totală a polimerului.

Din modul de definire al masei moleculare medii numerice reiese că valorile sale sunt sensibil afectate de prezenţa unui număr redus de macromolecule cu masă mică. Experimental, *mediile numerice* se evaluează cu ajutorul acelor metode care permit numărarea moleculelor prezente într-o cantitate cunoscută de polimer şi anume cele având la bază determinarea proprietăţilor coligative (ebuliometria, criometria, tonometria, osmometria), dozarea grupelor terminale caracteristice lanţului macromolecular. Într-adevăr, chiar sub forma lor cea mai perfecţionată, aceste metode nu se pot folosi cu rezultate satisfăcătoare, la determinarea maselor moleculare mai mari de 35.000-40000.

Pentru determinarea masei moleculare medii, în cazul polimerilor înalţi, există alte formule de mediere şi metode experimentale adecvate pe care le vom prezenta în continuare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) *Masa moleculară medie gravimetrică sau ponderală*, $\overline{M}_w$, se exprimă recurgând la *fracţiile gravimetrice*:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_j N_i M_i} \tag{II.4}$$

care conduc la următoarea expresie:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \tag{II.5}$$

Observând că în expresia $\overline{M}_w$ dimensiunile moleculare apar la pătrat, rezultă că în acest caz, spre deosebire de mediile numerice, tocmai macromoleculele de masă moleculară mare joacă un rol preponderent.

Măsurătorile de difuzia luminii pe soluţii macromoleculare, echilibrul difuzo-sedimentar, cromatografia de excludere sterică sunt principalele metode care permit determinarea masei moleculare medii gravimetrice.

c) *Masa moleculară medie de orice ordin z*, $\overline{M}_z$, se poate defini în acelaşi mod:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^z}{\sum_i N_i M_i^{z-1}} \tag{II.6}$$

dar, practic, nu se pot determina mase moleculare de ordin superior ordinului 3.

Masa moleculară medie de ordin 3 sau z se poate obţine prin metoda ultracentrifugării, măsurând distribuţia radială a macromoleculelor cu ajutorul indicilor de refracţie.

d) *Masa molecuală medie vâscozimetrică*, $\overline{M}_v$, exprimată prin formula:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\sum_i w_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} \tag{II.7}$$

aplicabilă unui polimer aflat într-un solvent adecvat.

Măsurătorile vâscozimetrice sunt legate de masa moleculară a polimerului printr-o relaţie de acest tip, în care exponentul a are valori cuprinse între 0,5 şi 1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea medie a masei moleculare a unui polimer cu mai multe fracţii ale uneia şi aceleiaşi serii-omoloage depinde atât de formula de calcul, cât şi de metoda de laborator folosită adecvat. Practic, pentru evitarea erorilor, se confruntă şi se selectează, atât procedeele de calcul sau metodele experimentale, cât şi rezultatele obţinute pe diverse căi.

Majoritatea polimerilor, luaţi individual, au mase moleculare medii care se dispun valoric în următoarea ordine:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z \qquad \text{(II.8)}$$

Cu cât sunt mai numeroase fracţiile unui polimer, cu atât este mai mare şi probabilitatea de a avea, pentru fracţiile extreme, ca valoare a maselor moleculare, diferenţe mai importante. Masele moleculare medii ale unui asemenea polimer diferă evident.

În cazul polimerilor monodisperşi, masele moleculare din relaţia (II-8) coincid, astfel încât, pentru aceşti polimeri se poate scrie:

$$\overline{M}_n = \overline{M}_v = \overline{M}_w = \overline{M}_z \qquad \text{(II.9)}$$

II.1.2. Grad de polimolecularitate

O măsură a dispersiei valorilor masei moleculare a fracţiilor unui polimer o constituie gradul de polidispersie sau de polimolecularitate, G_p, definit prin expresia:

$$G_p = \frac{\overline{M}_w - \overline{M}_n}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \qquad \text{(II.10)}$$

Se observă că, în ultimă instanţă, polidispersia după masele moleculare a unui polimer este exprimată de raportul maselor moleculare, gravimetrică şi numerică:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \qquad \text{(II.11)}$$

numit *indice de polimolecularitate*, mai exact de abaterea acestui raport faţă de unitate [1].

Neuniformitatea G_p ca parametru de polimolecularitate, este evidentă dacă se urmăresc comparativ datele referitoare la fracţiile constituente ale unui polimer. Exemplul unui polimer constituit din două fracţii (conţinând un număr

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

egal de molecule în fiecare din acestea), de mase moleculare M_i date, şi prezentat în tabelul II-1, este edificator în acest sens.

Tabelul II.1

Ilustrarea dispersiei valorilor masei moleculare a fracţiilor unui polimer cu ajutorul indicelui de polimolecularitate I şi a gradului de polimolecularitate G_p [2].

M_i	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	G_p
50000 60000	55000	55454	55901	1,0008	0,0008
30000 80000	55000	66363	73835	1,206	0,206
10000 100000	55000	91818	99109	1,669	0,669

Se observă că gradul polimolecularităţii G_p este mult mai mare în cazul fracţiilor de valori M_i depărtate, decât în cazul celor apropiate valoric. Polimolecularitatea descreşte atunci când masele moleculare diferit mediate tind să devină egale pentru unul şi acelaşi polimer.

Există serii de polimeri-omologi pentru care parametrul $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$, ca măsură a polimolecularităţii, are valori ce ating chiar 50. Polimerii sintetici se caracterizează în general prin polidispersie redusă, valoarea raportului $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ fiind 1,5 - 2,0.

II.1.3 Fracţionarea polimerilor

Fracţionarea, ca metodă experimentală în fizica polimerilor, are un dublu scop:

- separarea unui compus macromolecular polidispers în fracţii cât mai omogene în raport cu masa moleculară şi
- obţinerea şi studierea funcţiilor de distribuţie după masa moleculară.

Metodele de fracţionare se încadrează astfel în două categorii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *metode preparative* (precipitare fracţionată, dizolvare fracţionată) care dau efectiv mici cantităţi de polimer sub forma unor fracţii mai omogene în raport cu masa moleculară decât polimerul iniţial şi

- *metode analitice* (fracţionare în câmp ultracentrifugal, cromatografie, titrare turbidimetrică), care dau doar funcţiile de distribuţie în raport cu masa moleculară (fără posibilitatea de obţinere efectivă a fracţiilor).

Primele experienţe de fracţionare a polimerilor s-au bazat pe metoda precipitării fracţionate şi au fost făcute de H. Staudinger, primul care a pus în evidenţă polimolecularitatea polimerilor [3, 4].

Cu timpul au apărut tehnici noi care au condus progresiv la ameliorări experimentale sensibile în domeniu. Dintre acestea se remarcă eluţia cromatografică şi permeaţia pe gel care pot lucra automatizat, precum şi metoda extracţiei selective care permite fracţionări de mare fineţe [5-10].

Metodele experimentale folosite curent pentru determinarea maselor moleculare ale polimerilor şi a distribuţiei după masele moleculare sunt descrise pe larg în numeroase lucrări [2], [11-16].

II.1.4 Curbe de distribuţie a maselor moleculare

Stabilirea, pe baza datelor obţinute la fracţionare, a caracterului distribuţiei după masa moleculară are o importanţă practică deosebită, deoarece de forma ei depind multe proprietăţi fizico-chimice şi mecanice ale polimerilor.

Repartizarea numărului total de macromolecule dintr-o probă între diferite mase moleculare reprezintă distribuţia respectivă după masa moleculară. Această distribuţie, care este o funcţie, se reprezintă grafic prin curbele de repartiţie diferenţială şi integrală.

Funcţia de distribuţie diferenţială numerică în raport cu masa moleculară $q_n(M)$ se defineşte prin relaţia:

$$q_n(M) = \frac{dn}{dM} \qquad \text{(II.12)}$$

în care dn este numărul relativ (fracţia) de macromolecule ale căror mase moleculare sunt cuprinse în intervalul de la M la $M + dM$, cu condiţia de normare:

$$\int_0^\infty q_n(M)\, dM = 1 \qquad \text{(II.13)}$$

Graficul acestei funcţii (fig. II.1) reprezintă curba de distribuţie diferenţială după masa moleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă integrala (II.13) se efectuează doar pe intervalul $(0, M)$ se obţine fracţia numerică $n(M)$ a tuturor macromoleculelor care au masa moleculară mai mică sau egală cu M:

$$\int_0^M q_n(M)\, dM = n(M) \tag{II.14}$$

numită *funcţia de distribuţie integrală numerică*; graficul acestei funcţii (fig. II.2) reprezintă curba integrală de distribuţie după masa moleculară.

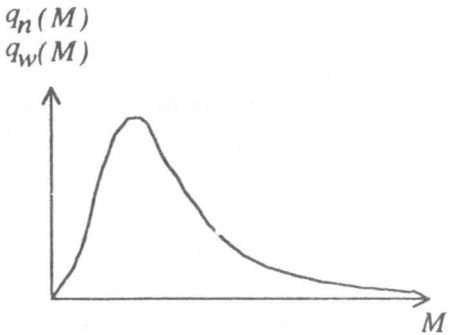


Fig. II.1. Curba diferenţială de distribuţie după masa moleculară

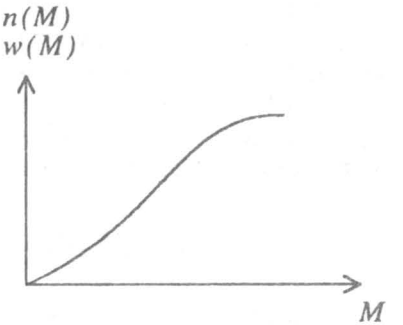


Fig. II.2. Curba integrală de distribuţie după masa moleculară

În mod asemănător se pot introduce funcţiile de distribuţie ponderale (diferenţială şi integrală).

Funcţia de distribuţie diferenţială ponderală este definită prin relaţia:

$$q_w(M) = \frac{dw}{dM} \tag{II.15}$$

în care dw este fracţia de greutate a macromoleculelor având masa moleculară cuprinsă în intervalul M, $M + dM$. Funcţia de distribuţie diferenţială ponderală poate fi normată:

$$\int_0^\infty q_w(M)\, dM = 1 \tag{II.16}$$

Integrala:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int_0^M q_w(M)\,dM = w(M) \qquad \text{(II.17)}$$

este, prin analogie cu (II.14), *funcția de distribuție integrală ponderală*; în această relație $w(M)$ reprezintă fracția de greutate a macromoleculelor cu masa moleculară mai mică sau egală cu M.

În fig. II.3 sunt prezentate, pentru exemplificare, curbele de distribuție după masa moleculară pentru o probă de poliizobutilenă [17]. Fracțiile

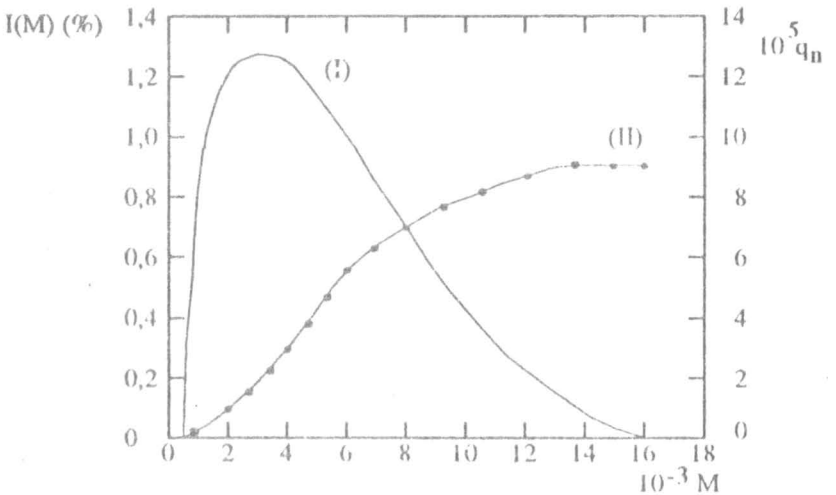


Fig. II.3. Curbe de distribuție după masa moleculară într-o probă de poliizobutilenă; (I) curba diferențială de disribuție ponderală; (II) curba integrală de distribuție ponderală [17].

succesive de mase moleculare crescătoare, obținute pe calea fracționării prin dizolvare selectivă, au fost caracterizate fiecare în parte (greutate și masă moleculară). S-a trasat curba integrală de distribuție ponderală, reprezentând masa cumulată a fracțiilor în funcție de masa moleculară.

Curba clasică de distribuție ponderală (curba diferențială) este dedusă din prima prin derivare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.1.5 Masa moleculară medie sub forma generală

Pentru a simplifica ecuaţiile descriptive ale maselor moleculare se utilizează exprimarea acestora prin intermediul *momentelor*. Astfel, considerând o curbă diferenţială generală de distribuţie a maselor moleculare redată în coordonate q şi M, în care q reprezintă fracţia moleculelor de masă moleculară cuprinsă în intervalul M, $M + dM$ (fig. II.1), se poate defini momentul de ordin k al funcţiei de distribuţie $q(M)$ faţă de originea axelor de coordonate, prin relaţia:

$$m_k = \int_0^\infty M^k q(M)\, dM \qquad \text{(II.18)}$$

Mărimea statistică m_k reprezintă masa moleculară medie sub forma ei generală.

Astfel, dacă definim masa moleculară medie făcând uz de funcţia numerică diferenţială de distribuţie $q_n(M)$:

- masa moleculară medie numerică $\overline{M}_n$ este momentul de ordin unu al distribuţiei $q_n(M)$:

$$m_1 = \int_0^\infty M q_n(M)\, dM = \overline{M}_n \qquad \text{(II.19)}$$

- masa moleculară medie ponderală $\overline{M}_w$ este momentul de ordin doi al aceleiaşi funcţii de distribuţie $q_n(M)$:

$$m_2 = \int_0^\infty M^2 q_n(M)\, dM = \overline{M}_w \qquad \text{(II.20)}$$

- masa moleculară medie - z, $\overline{M}_z$ - momentul de ordin trei:

$$m_3 = \int_0^\infty M^3 q_n(M)\, dM = \overline{M}_z \qquad \text{(II.21)}$$

etc.

Dcă definim însă masa moleculară medie cu ajutorul funcţiei de distribuţie ponderală $q_w(M)$, atunci:

$$m_0 = \overline{M}_n \qquad \text{(II.22)}$$

$$m_1 = \overline{M}_w \qquad \text{(II.23)}$$

$$m_2 = \overline{M}_z \qquad \text{(II.24)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

etc.

Se poate arăta, de asemenea, că orice raport a două momente consecutive ale aceleiaşi funcţii de distribuţie are sens de masă moleculară medie:

$$\frac{m_k}{m_{k-1}} = \overline{M}_k \tag{II.25}$$

unde $\overline{M}_k$ este masa moleculară medie, iar m_k şi m_{k-1} momentele de ordin k şi $k-1$ ale funcţiei de distribuţie.

Considerând, de exemplu, în relaţia (II.25) $k = 3$ şi făcând uz de funcţia diferenţială numerică de distribuţie $q_n(M)$, se obţine:

$$\overline{M}_3 = \frac{\int_0^\infty M^3 q_n(M)\, dM}{\int_0^\infty M^2 q_n(M)\, dM} = \frac{m_3}{m_2} = \overline{M}_z \tag{II.26}$$

$$\overline{M}_2 = \frac{m_2}{m_1} = \overline{M}_w \tag{II.27}$$

$$\overline{M}_1 = \frac{m_1}{m_0} = \overline{M}_n \tag{II.28}$$

Momentul de ordin zero: $m_0 = \int_0^\infty q_n(M)\, dM = 1$.

Dacă se foloseşte funcţia diferenţială ponderală de distribuţie $q_w(M)$, se obţine:

$$\overline{M}_z = \frac{\int_0^\infty M^3 q_w(M)\, dM}{\int_0^\infty M^2 q_w(M)\, dM} = \frac{m_2}{m_1} = \overline{M}_z \tag{II.29}$$

$$\overline{M}_1 = \frac{m_1}{m_0} = \overline{M}_w \tag{II.30}$$

$$\overline{M}_0 = \overline{M}_n \tag{II.31}$$

Folosirea în paralel a funcţiilor de distribuţie numerică şi ponderală se justifică prin faptul că toate calculele statistice se fac mai comod utilizând pe $q_n(M)$, în timp ce informaţiile privind polimolecularitatea se obţin aproape întotdeauna prin transformări neliniare ale funcţiei $q_w(M)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2. Asimetria sistemului structural macromolecular

II.2.1. Unităţi structurale şi lanţuri macromoleculare

Macromoleculele sunt formate din unităţi structurale şi catene sau lanţuri macromoleculare.

Unitatea structurală reprezintă micromolecula care intră şi se repetă în alcătuirea unei catene macromoleculare. Dacă această micromoleculă este diferită de unitatea structurală repetabilă, se numeşte *mer*, iar dacă este identică cu unitatea structurală, ea poartă numele de *monomer*.

Produsul format prin unirea mai multor meri sau monomeri constituie o catenă macromoleculară sau lanţ polimeric.

Un lanţ macromolecular se reprezintă simbolic astfel:

$$nA = (A)_n$$

unde A reprezintă un mer (monomer) oarecare, iar n - numărul de meri (monomeri). De exemplu, în cazul compuşilor macromoleculari vinilici, monomerul este de forma:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}$$

monomer vinilic

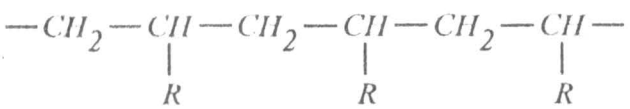
(R fiind un radical organic); *unitatea structurală* rezultă prin ruperea dublei legături şi formarea unui biradical:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-$$

unitatea structurală

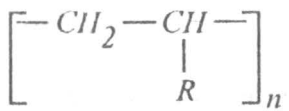
Macromolecula obţinută din monomer vinilic nu este altceva decât unitatea structurală repetată de n ori:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



macromoleculă vinilică

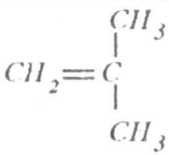
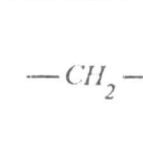
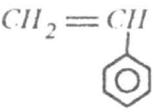
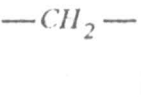
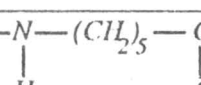
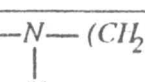
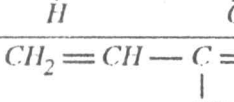
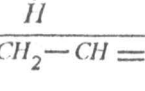
Pentru simplificare se poate scrie:



În tabelul II.2 sunt prezentați câțiva polimeri liniari, monomerii lor și unitățile lor repetabile.

Tabelul II.2

Polimeri liniari, monomerii lor și unitățile lor repetabile.

Polimerul	Monomerul	Unitatea repetabilă
Polietilenă		
Policlorură de vinil		
Poliizobutilenă		
Polistiren[1]		
Policaprolactamă (nylon 6)		
Poliizopren (cauciuc natural)		

[1] Prin convenție, simbolul este folosit pentru a reprezenta nucleul benzenic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2.2. Trăsături distinctive ale catenelor macromoleculare

Catenele macromoleculare sunt formate dintr-un mare număr de unităţi structurale şi prezintă o serie de trăsături distinctive [18-24].

1. Catenele polimere sunt foarte lungi şi împreună formează un sistem structural macromolecular asimetric.

Catenele polimere au lungimi foarte mari care sunt cuprinse între zeci de mii şi sute de mii de angström, pe o lăţime de numai câţiva angström. De exmplu, o catenă de celuloză cu $n = 3000$ are o lungime de $1,5\ \mu m$.

Lungimea deosebit de mare a acestor molecule, l-a determinat pe H. Staudinger să le numească *macromolecule*. Constatând că soluţiile compuşilor macromoleculari, chiar diluate, prezintă o vâscozitate relativ mare, H. Staudinger, considerat părintele chimiei macromoleculare, a fundamentat şi a definit într-o nouă concepţie noţiunea de macromoleculă ca entitate structurală. Astfel, în anul 1920, a fost formulată ipoteza exitenţei unor molecule foarte lungi, caracteristice pentru structurile compuşilor denumiţi macromoleculari. Noţiunile de *lanţ macromolecular* şi *serie polimer-omoloagă* au devenit cunoscute în acelaşi timp cu noţiunea de macromoleculă, în 1930, fiind formulate tot de H. Staudinger [25].

Noţiunea de conformaţie se foloseşte pentru a ilustra caracterul fluctuant al structurilor moleculare în limitele mişcării termice. Ea a fost introdusă (în 1929) pentru a reliefa diversele dispuneri spaţiale ale atomilor în moleculă, ca şi tranziţiile de la o formă moleculară la alta, când se produc rotaţii interne, fără ruperea legăturilor chimice.

2. Catenele polimere sunt într-o continuă mişcare, ceea ce imprimă flexibilitate şi un echilibru între mai multe conformaţii structurale [26], [27].

Unităţile structurale au totdeauna o anumită mobilitate care este transmisă întregului sistem structural asimetric. Această mobilitate constituie *flexibilitatea catenei*. Flexibilitatea permite catenelor să se încovoaie, să existe în mai multe conformaţii structurale în echilibru, de la forma liniară până la cea aproape sferică, trecând prin diferite alte forme: buclate, încolăcite, spiralate (fig. II.4).

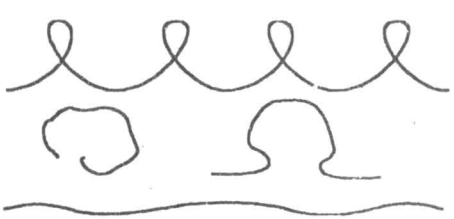
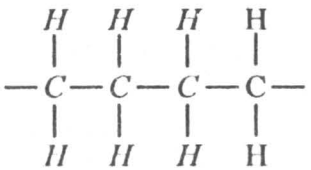


Fig. II.4. Diferite conformaţii structurale ale catenelor polimere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În lanţul macromolecular atomii pot fi de acelaşi fel, sau pot fi diferiţi.

Atunci când catena principală este formată numai din atomi de acelaşi fel, compusul macromolecular este *homocatenar*; de exemplu polietilena:



Atunci când atomii din catena principală sunt diferiţi, compusul macromolecular respectiv este *heterocatenar*; de exemplu siliciurile, proteinele, compuşii silico-organici ş.a.

Conformaţia depinde atât de energia legăturilor ce se stabilesc între catene , cât şi de mărimea sistemului structural asimetric.

Datorită acestor doi factori, mobilitatea sistemului în ansamblu este mică, deşi unităţile structurale pot avea o mobilitate mare.

Mobilitatea mică a sistemului macromolecular imprimă o frecare foarte mare între macromolecule şi, în consecinţă, o curgere foarte înceată sub influenţa gravitaţiei care, la temperaturi obişnuite, poate fi de luni sau chiar de ani. Această curgere este numită *curgere vâscoasă* sau *curgere plastică*.

Mobilitatea mare a unităţilor structurale imprimă, la rândul său, un fenomen deosebit şi foarte important numit *înaltelasticitate*. În timp ce elasticitatea şi curgerea plastică se întâlnesc şi la corpurile solide cu moleculă mică, înaltelasticitatea este o caracteristică distinctivă a compuşilor macromoleculari pentru un anumit interval de temperatură. Ea capătă o importanţă deosebită atunci când asupra sistemului macromolecular acţionează o forţă externă (de exemplu, o forţă de tracţiune). În aceste condiţii, deformaţia totală a polimerului reprezintă suma deformaţiei elastice, a deformaţiei înaltelastice şi a deformaţiei plastice, fiecare dintre aceste trei deformaţii producându-se după mecanisme proprii.

Deformaţia înaltelastică se caracterizează prin aceea că, sub influenţa forţei externe, catenele cu formă buclată, încolăcită, spiralată, forme care reprezintă conformaţii oscilante în jurul conformaţiei cu energie potenţială minimă, se desfăşoară pentru a se orienta după direcţia de aplicare a forţei. Se modifică deci forma de echilibru a catenelor, fără schimbarea distanţei dintre unităţile structurale (atomi şi molecule) şi, în consecinţă, fără variaţia volumului specific.

Deformaţia înaltelastică nu are loc în fază cu tensiunea; necesitând un anumit timp pentru a se dezvolta, ea este o *funcţie de timp*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deformația înaltelastică se manifestă numai într-un anumit interval de temperatură numit intervalul de temperatură al înaltelasticității. Acest interval, pus în evidență pe diagrama din fig. II.5, este limitat la partea inferioară de temperatura de vitrifiere (T_v), iar la partea superioară de temperatura de curgere (T_f). Sub temperatura de vitrifiere deformația înaltelastică încetează, menținându-se numai deformația elastică. Deasupra temperaturii de curgere polimerul trece în stare plastică, stare în care polimerul poate fi modelat sau format. Remarcăm că temperatura de curgere este mai puțin netă decât temperatura de vitrifiere, curgerea vâscoasă putându-se produce în același timp cu deformația înaltelastică.

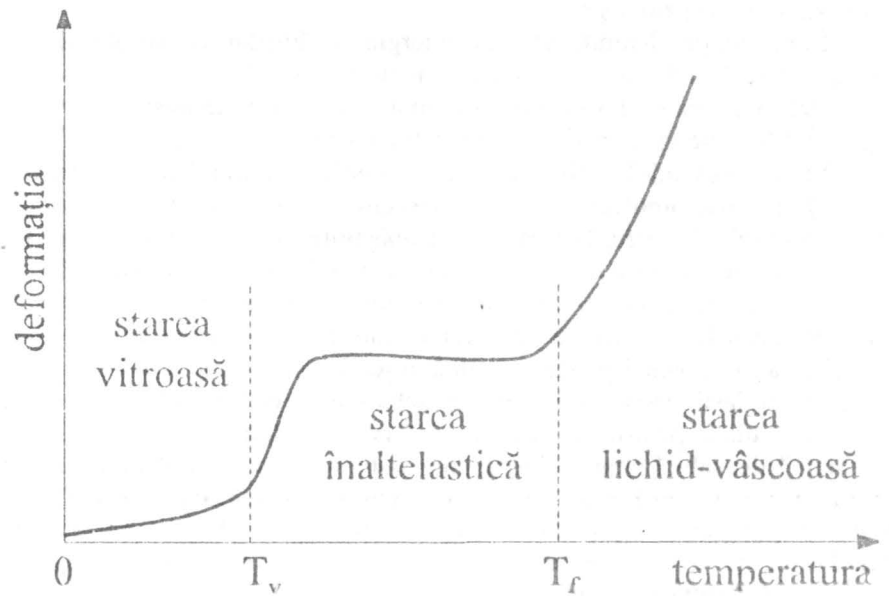


Fig. II.5. Reprezentarea grafică a deformației relative ca funcție de temperatură în cazul unui polimer solid cu grad de polimerizare ridicat. Curba termomecanică.

Macroscopic, în domeniul înaltelasticității se constată o alungire remarcabilă a polimerului până la 1000%, chiar mai mult. Astfel, de exemplu, cauciucul natural suferă în domeniul amintit alungiri de 700-800%, iar poliizobutilena de 1000-2000%.

Deformația înaltelastică este reversibilă, dar încetarea deformației nu se produce în fază cu tensiunea, ceea ce imprimă deformației înaltelastice un caracter de *revenire întârziată*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Polimerii care la temperatură obișnuită sau sub această temperatură prezintă proprietăți înaltelastice se numesc *elastomeri*; un exemplu tipic de elastomer îl constituie cauciucul natural.

Polimerii care prezintă proprietăți înaltelastice la temperaturi superioare temperaturii obișnuite se numesc *plastomeri*; dintre aceștia pot fi citați polistirenul, polimetacrilatul de metil, policlorura de vinil etc.

3. Catenele sistemului macromolecular nu sunt și nu rămân niciodată izolate între ele.

Catenele polimere sunt legate unele de altele formând trei tipuri de structuri: liniară, ramificată și spațială. În mod corespunzător, distingem *polimeri liniari, ramificați* și *spațiali*, în funcție de structura pe care o prezintă.

Polimerii liniari sunt formați din macromolecule liniare, lungi, fără catene laterale, având un grad înalt de asimetrie geometrică. În aceste condiții este posibilă o apropiere strânsă între catene, cu multiple acțiuni fizice intermoleculare care conduc la o energie de coeziune ridicată. Această ordonare are ca efect o împachetare strânsă a catenelor și, în consecință, crearea unui conținut ridicat de fază cristalină și a unui conținut redus de fază amorfă.

Polimerii ramificați sunt constituiți din catene principale lungi cu ramificații laterale mai lungi sau mai scurte. Ramificarea împiedică orientarea reciprocă a catenelor principale în acești polimeri, ceea ce are drept consecință reducerea numărului și a intensității forțelor intermoleculare. Datorită acestui fapt, structura unor astfel de polimeri este mai afânată decât a polimerilor liniari, faza cristalină mai redusă, uneori aflându-se aproape în proporție egală cu cea amorfă.

Polimerii spațiali sunt constituiți tot din catene lungi, dar aici legăturile principale intermoleculare sunt de natură chimică, constând în forțe principale de valență. Lanțurile de legătură dintre catenele principale sunt mult mai scurte decât acestea; ele sunt ca niște punți scurte și multe, care unesc între ele lanțurile lungi. Aceste catene, mici și multe, se orientează după cele trei direcții ale spațiului (fig. II.6), formând o împânzire rigidă care nu permite nici un fel de orientare a catenelor principale. Orice încercare de orientare a acestora duce la distrugerea lor, deci și a polimerului.

Rezultă că o orientare avansată a catenelor macromoleculare se poate realiza la polimerii liniari și numai într-o foarte mică măsură la cei ramificați. Remarcăm de asemenea că procesul de orientare depinde și de condițiile tehnice de obținere a polimerului. Astfel, de exemplu, polietilena obținută la presiune și temperatură joasă are un conținut mic de fază amorfă (7-13%) și unul foarte ridicat de fază cristalină (~90%), în timp ce polietilena de presiune și temperatură înaltă conține fază amorfă și fază cristalină practic în proporții egale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

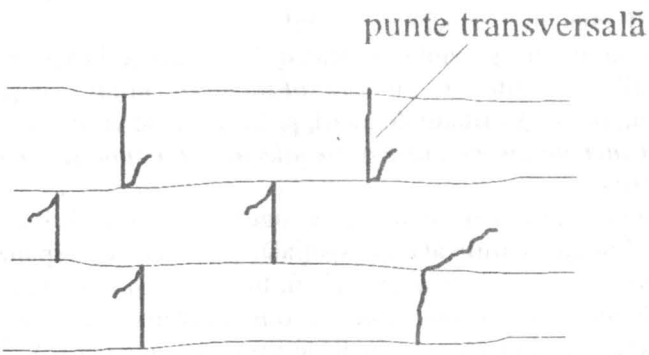


Fig. II.6. Structura cu punţi transversale a polimerilor spaţiali.

Forma geometrică a macromoleculelor determină proprietăţile fizice ale polimerilor [28-30]. Astfel, polimerii liniari prezintă o serie de proprietăţi fizice care îi deosebesc de polimerii cu altă structură. Toţi polimerii liniari pot fi trecuţi în soluţie; soluţiile polimerilor liniari în concentraţii relativ mici au o vâscozitate mare, depăşind de zeci şi sute de ori vâscozitatea soluţiilor compuşilor cu moleculă mică de aceeaşi concentraţie. Mulţi polimeri liniari se topesc fără descompunere, iar topiturile lor sunt de asemenea foarte vâscoase. Polimerii liniari se caracterizează prin indici fizico-mecanici înalţi: rezistenţă la rupere ridicată, elasticitate mare etc.

Aceste particularităţi ale proprietăţilor polimerilor liniari se datoresc structurii lor. Prezenţa a două tipuri de legături (legături chimice de valenţă şi interacţiuni fizice intermoleculare) care se deosebesc prin caracteristici energetice, determină posibilitatea de dizolvare şi de topire a polimerilor liniari. Gradul mare de asimetrie a macromoleculelor condiţionează vâscozitatea mare a soluţiilor şi a topiturilor polimerilor liniari. Flexibilitatea macromoleculelor polimerilor liniari favorizează dizolvarea şi topirea lor, iar capacitatea macromoleculelor flexibile de a-şi schimba forma sub influenţa forţelor exterioare condiţionează proprietăţile lor înaltelastice. Rezistenţa mare la rupere a polimerilor liniari se datoreşte în special faptului, deja semnalat, că macromoleculele liniare pot atinge un grad înalt de orientare una faţă de alta, cu o împachetare compactă, ceea ce duce la apariţia de legături intermoleculare multiple cu o energie totală mare.

Polimerii ramificaţi pot fi trecuţi de asemenea în soluţie, însă pentru o compoziţie chimică identică şi aceeaşi masă moleculară, solubilitatea polimerilor ramificaţi este mai mică decât a polimerilor liniari. Rezistenţa mecanică a polimerilor ramificaţi şi vâscozitatea soluţiilor lor sunt totdeauna

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai mici decât în cazul polimerilor liniari. Vâscozitatea mai mică a polimerilor ramificaţi este determinată de un grad mai redus de asimetrie a macromoleculelor, iar rezistenţa mecanică mai redusă se explică prin faptul că structura ramificată împiedică orientarea macromoleculelor şi împachetarea compactă a lor.

Polimerii spaţiali se deosebesc net de polimerii liniari şi de cei ramificaţi în ceea ce priveşte proprietăţile lor fizice. Aceştia nu se topesc fără descompunere şi nu pot fi trecuţi în soluţie deoarece în polimerii spaţiali predomină forţele chimice de legătură, puternice, dintre macromolecule. Proprietăţile fizico-mecanice ale polimerilor spaţiali depind de numărul de legături chimice intermoleculare şi de regularitatea dispunerii lor. Cu mărirea numărului de legături intermoleculare creşte modulul de elasticitate al polimerului, precum şi duritatea sa. În acest caz, proprietăţile polimerului se apropie de cele ale unui corp cristalin adevărat cu reţea spaţială tridimensională (diamantul).

4. Catenele macromoleculare sunt total sau parţial neordonate, ceea ce imprimă o structură amorfă, respectiv cristalină, şi proprietăţi corespunzătoare stării amorfe, respectiv celei cristaline.

Datorită agitaţiei termice, catenele polimerilor liniari nu sunt şi nu stau perfect întinse, ci sunt obligate să ia diferite forme (să se răsucească, să se înfăşoare, să se încovoaie), formând o structură dezordonată (fig. II.7) cu proprietăţi caracteristice corpurilor amorfe. O astfel de structură este caracteristică pentru polimeri printre care se numără: poliacetatul de vinil, polistirenul atactic, unele cauciucuri sintetice [31], [32].

Alţi polimeri, cum sunt, de exemplu, polietilena, polipropilena, poliamidele, celuloza etc. au catenele parţial ordonate şi parţial neordonate, ceea ce dă naştere la două faze: una cristalină şi alta amorfă, coexistente (fig. II.8).

Remarcăm că nu există polimeri complet cristalini, ci numai polimeri cu un conţinut mai mare sau mai mic de fază cristalină. Caracteristică pentru polimeri este coexistenţa celor două faze, amorfă şi cristalină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

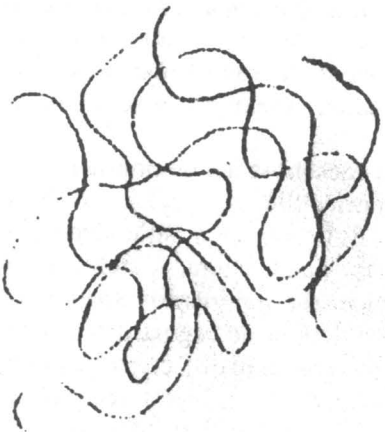


Fig. II.7. Structură caracteristică polimerilor amorfi.

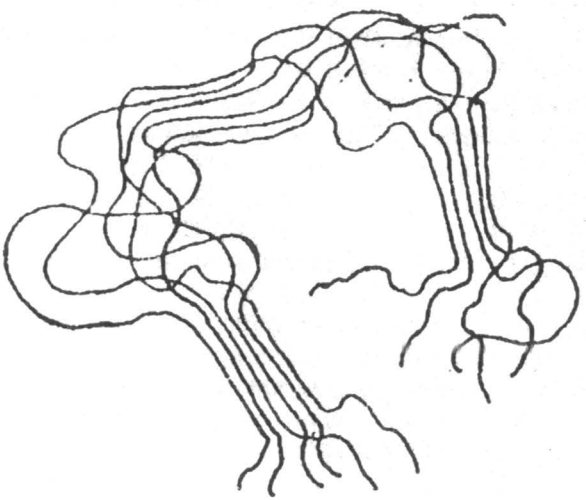


Fig. II.8. Structură caracteristică polimerilor semicristalini.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2.3. Corelarea flexibilităţii şi reticulării macrolanţurilor

Din forma şi microstructura edificiului macromolecular decurg cele mai importante însuşiri macroscopice. Reticularea polimerilor, adică prezenţa unor legături chimice cu un rol şi cu funcţiuni bine stabilite, între diferitele lanţuri macromoleculare, este ilustrată de manifestări macrofizice de mare interes pentru utilizarea şi aplicaţiile practice ale polimerilor.

Aşa cum s-a arătat mai înainte, polimerii reticulaţi sau vulcanizaţi sunt, compuşi macromoleculari ale căror lanţuri individuale, liniare, sau puţin ramificate, sunt legate între ele printr-un anumit număr de punţi care au o natură dependentă de agentul de reticulare. Există numeroase tipuri de reţea tridimensională, care pot fi analizate sau clasificate luând drept criteriu esenţial *densitatea de reticulare*.

Cunoaşterea acestui parametru, caracteristic pentru polimerii reticulaţi, permite atât clasificarea lor, cât şi preconizarea comportării fizico-mecanice a unui polimer sau a altuia, în condiţii de solicitare mecanică sau de încercare termică. Într-o primă aproximaţie, a determina densitatea de reticulare a unui polimer, înseamnă a evalua numărul de punţi care leagă o moleculă de cele înconjurătoare, sau, ceea ce în general este echivalent, densitatea de reticulare reprezintă proporţia de elemente monomere afectate unei punţi dintr-un lanţ macromolecular. În fig. II.9 este redată schematic prezenţa legăturilor transversale pentru ilustrarea noţiunii de densitate de reticulare.

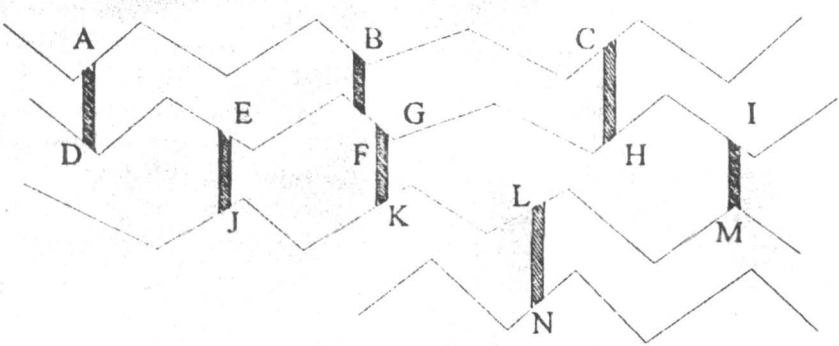


Fig. II.9. - Structură macromoleculară reticulată: AB, BC, DE, EF, etc. - lanţuri elementare; AD, BF, CH etc. punţi transversale.

Definiţia densităţii de reticulare d_r şi modul ei de exprimare cantitativă depind de masa moleculară M_0 a monomerului, de densitatea ρ a polimerului şi de numărul lanţurilor elementare q din unitatea de volum:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$d_r = q\frac{M_0}{\rho} = \frac{\rho}{M_{el}} \qquad \text{(II.32)}$$

M_{el} - masa moleculară a lanţului elementar.

Noţiunea de lanţ elementar semnifică partea dintr-o macromoleculă cuprinsă între două centre de reticulare sau punţi de legătură.

R. Famechon [33], ţinând seama de caracterul statistic al gradului de polimerizare precum şi de semnificaţia densităţii de reticulare d_r stabileşte o legătură între aceste mărimi introducând o mărime p_0 - numită *coeficient de pontaj*, care ilustrează numărul punţilor aferente unei macromolecule:

$$p_0 = d_r \cdot \overline{P} \qquad \text{(II.33)}$$

unde $\overline{P}$ reprezintă gradul mediu de polimerizare.

S-au stabilit şi alte relaţii între parametrii caracteristici structurilor cristaline şi reticulate concomitent, cum sunt, de exemplu, gradul de cristalizare g_c, masa moleculară medie $\overline{M}$, coeficientul de pontaj etc. [34].

Este cunoscut că pentru a obţine fibre elastice şi supraelastice rezistente şi durabile, tehnologia modernă urmăreşte producerea unor polimeri care să se caracterizeze prin energie de coeziune înaltă. Asemenea polimeri sunt aceia care au o structură de macrolanţuri orientate, dens împachetate.

Cu alte cuvinte, se are în vedere faptul că energia interacţiilor intermoleculare descreşte rapid cu creşterea distanţelor dintre molecule. Macrolanţurile rigide nu se împachetează compact aşa cum se întâmplă cu cele foarte flexibile din polimerii preferaţi pentru producerea fibrelor şi firelor sintetice supraelastice. Din această cauză, polipropilena, de exemplu, având o structură de macrolanţuri flexibile şi împachetate, constituie o materie primă deosebit de importantă pentru fabricarea unor asemenea fire sau fibre.

Orientarea pachetelor de macrolanţuri în structurile polimere conferă acestora o rezistenţă mecanică comparabilă cu cea a oţelurilor superioare $\left(1,2 \cdot 10^9 \frac{N}{m^2}\right)$. Astfel, rezistenţa mecanică a firelor de in se datoreşte prin excelenţă orientării înalte a catenelor polimere care îi alcătuiesc structura. Macromoleculele altor structuri celulozice sunt mai puţin orientate şi împachetate ca atare, astfel încât rezistenţa lor mecanică este mai mică.

Orientarea şi împachetarea macrolanţurilor în poliamide şi poliesteri determină tăria fibrelor confecţionate din acestea, superioare firelor de lână şi de mătase naturală. Fibra de poliacrilonitril - orlon - este, din aceleaşi considerente, mai rezistentă decât lâna naturală.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2.4. Flexibilitatea şi împachetarea lanţurilor macromoleculare

Este interesant de remarcat că fibrele elastice nu se obţin din polimeri înaltelastici. Polimerii solizi care conţin grupe capabile de puternice interacţii intermacromoleculare sunt utilizaţi în acest scop.

Efectul acestor interacţii ale lanţurilor adiacente poate fi asimilat efectului datorat punţilor transversale din sistemele macromoleculare reticulate [35]. Orientarea, împachetarea şi pseudoreticularea prin prezenţa acestor grupe atomice concurează atât la creşterea rezistenţei mecanice cât şi la rearanjarea lanţurilor în structurile supermoleculare. Masa moleculară M_{el} a lanţului elementar dă o măsură a densităţii de reticulare, indicând totodată şi compacticitatea pachetului cu formaţiune structurală supermoleculară. În acest sens, se poate defini *coeficientul de compacticitate* c_i al pachetului de lanţuri moleculare [36] prin raportul dintre masa moleculară a polimerului $\overline{M}$ şi masa moleculară a lanţului elementar:

$$c_i = \frac{\overline{M}}{M_{el}} \tag{II.34}$$

observând că acest coeficient c_i poate fi o expresie a densităţii de împachetare a macrolanţurilor în formaţiunile supermoleculare.

În concordanţă cu relaţiile (II.32), (II.33) şi (II.34), dacă se observă, de exemplu, că densitatea de reticulare depinde atât de masa specifică a polimerului cât şi de masa moleculară a lanţului elementar, se poate recurge la o definiţie a *densităţii de împachetare* d_i [36], luând în consideraţie masa $m = \rho V$ şi astfel, vom avea:

$$\frac{m}{M_{el}} = d_i \tag{II.35}$$

Experimental, metodologia curentă de investigare a structurilor macromoleculare permite estimarea parametrului M_{el}, care oferă o posibilitate de corelare şi interpretare a mecanismului flexibilităţii de lanţ, împachetării şi reticulării proprii unor clase de polimeri sintetici. Numărul legăturilor transversale formate poate fi estimat, de exemplu, prin cantitatea de hidrogen eliberată. În general, dacă numărul punţilor devine prea mare, M_{el} se micşorează, iar densitatea de împachetare d_i creşte, afectând pe de o parte flexibilitatea lanţurilor, iar pe de altă parte, macroscopic, înaltelasticitatea, pendinte de rotaţiile interne ale unităţilor monomere din lanţurile sistemelor elastomere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.3. Legături intramoleculare şi interacţii macromoleculare. Energia forţelor de legătură.

În polimeri se disting două tipuri de legături: legături intramoleculare sau intracatenare şi legături intermoleculare sau intercatenare.

Legăturile intramoleculare, numite legături primare sau valenţe principale, sunt cele care menţin atomii lanţului macromolecular într-o unitate structurală. Ele sunt reprezentate totdeauna prin legături chimice şi se caracterizează printr-un ridicat nivel de energie (37-120 kcal/mol).

Legătura chimică, în general, se realizează între doi atomi suficient de apropiaţi prin electroni periferici, fiind redată tipic de legătura covalentă sau *homopolară*. Tot din categoria legăturilor primare fac parte legătura *semipolară* sau de *coordinaţie* şi *interacţiile ionice* [37].

În general, legăturile cu unul sau mai mulţi electroni ca şi cele hibride, între ioni sau grupe ionizante, între macroioni de sarcini contrare etc. sunt privite ca interacţiuni; termenul de *legătură* a fost propus şi preferat numai pentru atomi [38].

Legăturile intermoleculare, numite *legături secundare*, sunt acelea care leagă macromoleculele între ele formând structuri supermoleculare.

Conţinutul în energie al legăturii secundare (între atomii macromoleculelor vecine) oscilează în jurul valorii de 1,0 kcal/mol, fiind cu mult mai mică decât cea corespunzătoare legăturii primare (între atomii din aceeaşi macromoleculă). De aici decurge necesitatea de a vorbi, pe lângă legăturile primare şi secundare, şi de *forţele de legătură* corespunzătoare.

Forţele de legătură primare, care sunt forţe de atracţie între atomii aşezaţi consecutiv în acelaşi lanţ macromolecular, acţionează pe distanţe mici, practic egale cu lungimea legăturii chimice şi scad proporţional cu pătratul distanţei dintre atomi.

Forţele de legătură secundare sunt reprezentate prin legăturile sau *interacţiile Van der Waals*. Având o energie inferioară unei kcal/mol, acestea corespund unor distanţe de 3-4Å şi stau la baza coeziunii intermoleculare specifice parafinelor macromoleculare. Polietilena, polipropilena izotactică etc. prezintă lanţuri cu legături asigurate prin interacţii Van der Waals. Aceste interacţii, fie de orientare (Keesom) [39], fie de inducţie (Debye) [40], sau de dispersie (London) [41], corespund unor energii care variază invers proporţional cu puterea a 6-a a distanţei dintre particulele sau grupările atomo-moleculare nemijlocit învecinate [42]. Ca şi legăturile, ele nu sunt lipsite de interinfluenţe, dând efecte rezultante.

Interacţia hidrogenică, numită şi legătură sau punte hidrogenică, reprezintă o contribuţie specifică a forţelor de valenţă secundare relevabilă ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

legătură secundară de tip Van der Waals între atomul de hidrogen şi atomii de oxigen, azot etc. Rezistenţa mecanică superioară a poliamidelor (nylon, relon), a poliacrilonitrilului (melană, orlon) se datoreşte primordial legăturilor de hidrogen. Energiile de coeziune ale punţilor de hidrogen implică 4-10 kcal/mol. Coeziunea intermoleculară condiţionată de legarea unui atom de hidrogen cu un atom puternic electronegativ şi de polarizabilitate pozitivă devine o caracteristică remarcabilă a proteinelor, poliuretanilor etc.

Uneori între catene se pot stabili şi valenţe principale (covalenţe) numite punţi transversale. Asemenea punţi transversale se întâlnesc la polimerii reticulaţi (tridimensionali).

Între catene se mai pot stabili şi electrovalenţe ca, de exemplu, în cazul biopolimerilor proteici.

Legăturile menţionate şi forţele aferente lor sunt comune şi pentru materia micromoleculară. Deosebirea şi, în acelaşi timp, o trăsătură distinctivă a polimerilor o constituie numărul foarte mare al forţelor de legătură datorat unui număr corespunzător de unităţi structurale (respectiv de atomi) din lanţul homocatenar sau heterocatenar; aceasta conduce la o mare energie atât intramoleculară cât şi intermoleculară. Această energie are o importanţă deosebită, ea fiind determinată pentru formarea şi stabilitatea polimerilor, pentru structura de fază şi proprietăţile lor [43]. Energia forţelor de legătură are un rol esenţial în formarea polimerilor.

II.3.1. Capacitatea elementelor de a forma polimeri

Pentru ca un element oarecare să poată forma un polimer homocatenar, trebuie ca energia lui de legătură să fie mai mare de 37 kcal/mol. Din acest motiv pot forma polimeri homocatenari numai elementele din partea centrală şi superioară a sistemului periodic al elementelor:

Grupa	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
		Si	P	S
		Ge	As	Se
		Sn	Sb	Te
			Bi	Po

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintre aceste elemente, azotul şi oxigenul nu pot forma polimeri homocatenari, energia de legătură a oxigenului (O-O) fiind de 34 kcal/mol [44], iar a azotului (N-N) 37 kcal/mol [45], insuficientă pentru a forma legături chimice stabile.

Elementele cu o valoare a energiei de legătură mai mică sau egală cu 37 kcal/mol nu pot forma polimeri homocatenari din cauza instabilităţii chimice a legăturilor.

Elementele a căror energie de legătură este mai mare de 37 kcal/mol pot forma polimeri homocatenari, cu atât mai uşor cu cât valoarea acestei energii creşte. Capacitatea cea mai accentuată de a forma lanţuri homocatenare se manifestă la elementul carbon care se distinge printr-o energie de legătură (C-C) de 83,1 kcal/mol [45].

Numărul elementelor capabile să formeze polimeri heterocatenari este mult mai mare decât al celor ce conduc la homocatene. Elementele din grupele II-VI şi VIII prezintă capacitatea de a forma compuşi macromoleculari. Din datele cuprinse în tabelul II.3, conţinând energiile de legătură specifice unor polimeri heterocatenari, rezultă că acestea ating valori ridicate, depăşind uneori pe cele ale polimerilor homocatenari. De aceea în majoritatea cazurilor polimerii heterocatenari sunt substanţe stabile, solide, cu temperatură înaltă de topire.

Tabelul II.3

Energia de legătură a unor polimeri heterocatenari

Legătura	Energia de legătură (kcal/mol) [45, 46]
Si - O	89,3
B - O	119,3
P - O	81,7
C - O	79,0

Halogenii din grupa VII, dând naştere la oxizi foarte nestabili şi extrem de reactivi, precum şi metalele din grupa I, fiind monovalente, teoretic nu pot forma polimeri.

Rezultă că pentru formarea polimerilor este necesară o anumită valoare a energiei de legătură care să asigure stabilitatea polimerului. Această valoare nu este însă suficientă pentru asigurarea stabilităţii practice a polimerului, acea stabilitate a legăturilor care să confere polimerului rezistenţă la solicitările mecanice, termice şi chimice, adică rezistenţa absolut necesară pentru aplicaţiile tehnice, practice ale polimerilor. Pentru aceasta, este necesar ca valoarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

energiei de legătură intramoleculară să fie, de exemplu, pentru polimerii carbocatenari (homocatenari) de cel puţin 83 kcal/mol, iar pentru cei silicoorganici (heterocatenari) de minimum 89 kcal/mol.

II.4. Caracterul macromolecular

II.4.1. Precizarea caracterului macromolecular

Caracterul macromolecular este o rezultantă a mărimii moleculare, a sistemului structural macromolecular asimetric şi a energiei forţelor de legătură intra şi intercatenare, atunci când în moleculele respective se acumulează un număr suficient de atomi, ceea ce provoacă un salt calitativ în proprietăţile fizice şi chimice ale polimerilor sintetici şi în proprietăţile biologice ale biopolimerilor, proprietăţi cu totul necunoscute la micromoleculele de la care s-a pornit.

Precizarea numărului de unităţi structurale (meri sau monomeri), respectiv a gradului de polimerizare la care apare şi apoi se accentuează caracterul macromolecular nu este uşor de realizat şi, până în prezent, această generalizare nu s-a putut face în aşa fel încât să fie unanim şi absolut admisă. Astfel, până în prezent, s-au făcut numai propuneri arbitrare, convenţii care reprezintă mai degrabă încercări de sistematizare sau de clasificare a compuşilor macromolecualari, decât o precizare a momentului în care apare caracterul macromolecular.

S-a propus astfel o clasificare a polimerilor după gradul de polimerizare în care. ca termen de comparaţie, a fost ales, în mod arbitrar, gradul de polimerizare $P = 50$. În această clasificare, compuşii cu grad de polimerizare mai mic de 50 sunt consideraţi *oligomeri*, în timp ce compuşii cu grad de polimerizare mai mare de 50 sunt consideraţi *polimeri*. Polimerii se împart, la rândul lor, în polimeri inferiori, mezopolimeri şi polimeri înalţi, fără a se preciza însă limitele între care este cuprinsă fiecare categorie. Dintre aceştia, numai polimerii înalţi sunt consideraţi drept produşi macromoleculari adevăraţi.

În cadrul încercărilor de sistematizare a compuşilor macromoleculari s-au propus şi alte clasificări, având drept criteriu de bază fie masa moleculară şi însuşirile coloidale ale polimerilor (H. Staudinger), fie numai masa moleculară, fie, în sfârşit, variaţia proprietăţilor mecanice în funcţie de gradul de polimerizare, fără ca vreuna din ele să fie în mod unanim şi absolut admisă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numeroasele şi variatele aspecte implicate de structura şi proprietăţile compuşilor macromoleculari fac ca nici una din clasificările propuse să nu poată cuprinde întregul caracter macromolecular şi nici să precizeze totdeauna momentul în care apare caracterul macromolecular.

Caracterul macromolecular prezintă o serie de trăsături specifice care influenţează în mod hotărâtor proprietăţile polimerilor.

II.4.2. Trăsăturile principale ale caracterului macromolecular şi influenţa lor asupra proprietăţilor polimerilor.

1. *La o creştere suficient de mare a masei moleculare se produce pierderea individualităţii chimice.*

Prima caracteristică proprie substanţelor macromoleculare o constituie, aşa cum s-a mai arătat, noţiunea cu semnificaţie particulară de masă moleculară.

Pentru compuşii cu masă moleculară mică, valoarea masei moleculare este o constantă care caracterizează individualitatea substanţei chimice. Schimbarea masei moleculare este totdeauna o dovadă a trecerii la altă substanţă şi este însoţită de modificarea vizibilă a proprietăţilor ei. Cu trecerea de la un reprezentant al seriei omoloage la altul (odată cu variaţia masei moleculare) proprietăţile fizice ale substanţelor se modifică astfel încât, pe baza acestora, se pot separa omologii între ei.

Modificarea proprietăţilor fizice, în limita unei serii omoloage date, este determinată de raportul a doi parametri structurali fundamentali: diferenţa de omologie şi masa moleculară a omologului dat.

Din tabelul II.4 în care sunt date temperaturile de fierbere ale unor hidrocarburi dintr-o serie omoloagă, se vede că pe măsură ce masa moleculară creşte, valoarea acestui raport se micşorează continuu; se micşorează de asemenea şi diferenţa dintre temperaturile de fierbere.

Astfel, în domeniul compuşilor organici caracterizaţi prin molecule mici, variaţia temperaturii de fierbere produsă de introducerea unei grupări metilenice ($-CH_2-$), care asigură trecerea de la primul termen (metan) la următorul (etan), având drept rezultat variaţia masei moleculare cu aproximatix 47%, este importantă ($73°C$). Pe măsură ce masa moleculară creşte, contribuţia adusă de aceeaşi grupă la modificarea proprietăţilor fizice, în speţă a punctului de fierbere, va diminua, aşa cum se observă în cazul altor doi termeni succesivi superiori conţinând, de exemplu, 31 şi 32 atomi de carbon (gentriacontan şi dotriacontan), diferind tot printr-o grupare $-CH_2-$ care, de data aceasta, produce o variaţie a masei moleculare doar de 3,1% şi, în consecinţă, punctul de fierbere diferă doar cu 8°C. Mai departe, pentru polietilenă cu masa moleculară de circa 1400, diferenţa de omologie reprezintă mai puţin de 1% din masa moleculară,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar pentru polimerul cu masa moleculară de ciraca 14000, mai puţin de 0,1%. Desigur că la o astfel de diferenţă relativ mică, variaţia proprietăţilor fizice prin trecerea de la un omolog la altul va fi infinit de mică.

Tabelul II.4

Dependenţa temperaturii de fierbere a hidrocarburilor dintr-o serie omoloagă de masa lor moleculară [47].

Hidrocarbura	Formula chimică	Masa moleculară	Diferenţa de omologie raportată la masa moleculară (%)	Temperatura de fierbere (°C)	Creşterea temperaturii de fierbere
Metan	CH_4	16	-	-161,6	-
Etan	C_2H_6	30	47	-88,6	73,0
Propan	C_3H_8	44	32	-42,1	46,5
n-Butan	C_4H_{10}	58	24	-0,5	41,6
n-Pentan	C_5H_{12}	72	20	36	36,5
Gentriacontan	$C_{31}H_{64}$	436	-	302	-
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	450	3,1	310	8,0
Pentriacontan	$C_{35}H_{72}$	492	-	391	-
Hexatriacontan	$C_{36}H_{74}$	506	2,7	-	-
Polietilenă	$C_{100}H_{202}$	1402	-	-	-
Polietilenă	$C_{101}H_{204}$	1416	~ 1	-	-
Polietilenă	$C_{1000}H_{200}$	14002	-	-	-
Polietilenă	$C_{1001}H_{200}$	14016	~ 0,1	-	-

Contribuţia procentuală a raportului dintre diferenţa omoloagă şi masa moleculară devine astfel un criteriu pentru delimitarea domeniului micromolecular de cel macromolecular. Se atribuie caracter macromolecular unei substanţe la care adăugarea unei singure unităţi structurale nu produce modificarea sensibilă a proprietăţilor fizice, mai ales a celor vâscoelastice. Deci de la o valoare determinată a masei moleculare, omologii cu masă moleculară mare, numiţi polimeri omologi îşi pierd individualitatea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceleaşi concluzii se desprind şi din examinarea dependenţei temperaturii de fierbere a hidrocarburilor seriei omoloage respective de masa lor moleculară (fig. II.10); segmentul ascendent al curbei reprezentative corespunde compuşilor micromoleculari, cel de tranziţie oligomerilor, iar partea la care nu se mai constată modificarea sensibilă a temperaturii de fierbere defineşte domeniul macromolecular.

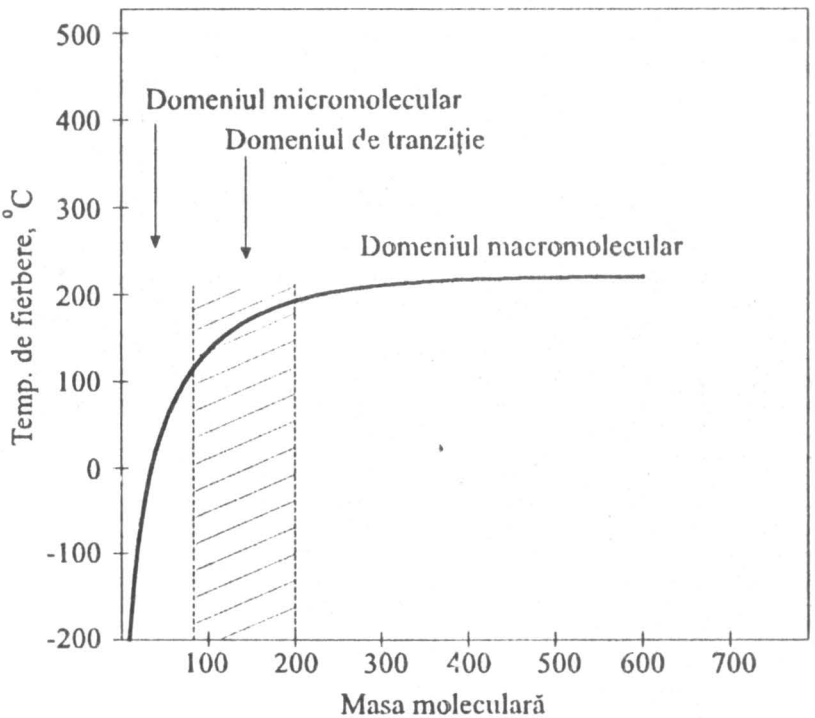


Fig. II.10 Dependenţa temperaturii de fierbere a hidrocarburilor dintr-o serie omoloagă de masa lor moleculară [47].

Masa moleculară şi tranziţiile de fază.

După ce masa moleculară a polimerului a atins o valoare determinată, ea pierde rolul său cel mai important - acela de indice care determină în mod specific majoritatea proprietăţilor fizice Această constatare este importantă deoarece individualitatea chimică influenţează în primul rând felul trecerii dintr-o stare fizică în alta, atât la polimeri cât şi la substanţele micromoleculare.

Aceeaşi idee este ilustrată şi de fig. II.11, în care este prezentat ansamblul stărilor de agregare ale materiei, la diferite temperaturi şi pe un larg domeniu de mase moleculare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

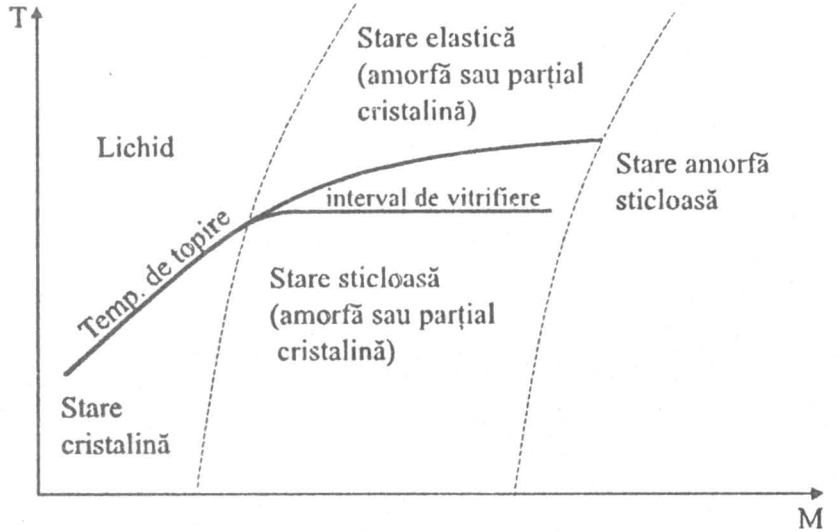


Fig. II.11 Variaţia stării de agregare a materiei la diferite temperaturi, în funcţie de masa moleculară [48].

a) Observăm astfel că, pentru mase moleculare mici, domeniul micromolecular, compusul se găseşte, în funcţie de temperatură, în trei faze distincte: cristalină (sub temperatura de topire), lichid mobil amorf şi stare gazoasă (pe măsură ce temperatura creşte, deasupra temperaturii de topire).

În acest domeniu al maselor moleculare, trecerea dintr-o fază în alta se face la temperaturi strict determinate, numite *temperaturi de tranziţie de ordinul I*, fiiind însoţită de schimbarea în salturi a proprietăţilor.

Aceste temperaturi sunt evidenţiate în fig. II.12, care prezintă variaţia volumului specific al unei substanţe micromoleculare în funcţie de temperatură. Urmărind această variaţie, se observă că pe măsură ce temperatura scade, volumul corpului aflat iniţial în stare gazoasă (A) scade treptat până în B, unde gazul se transformă în lichid, cu o variaţie bruscă a volumului specific (BC), la temperatură constantă (C'); pe măsură ce temperatura continuă să scadă, volumul specific se micşorează până în D, unde suferă o a doua variaţie bruscă (DE), la temperatură constantă (D'), după care, în continuare, se produce solidificarea corpului respectiv după o izocoră. Dacă corpul care se răceşte este amorf, trecerea din faza lichidă, spre cea solidă se face în mod continuu, după dreapta punctată DG. Din această cauză *corpurile amorfe* sunt considerate ca *lichide subrăcite* sau *lichide întărite*. Pe această diagramă, temperaturile D' şi C' reprezintă temperaturi de tranziţie de ordinul I. Comportări similare prezintă şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

densitatea, vâscozitatea, conductibilitatea termică, conductibilitatea electrică etc.

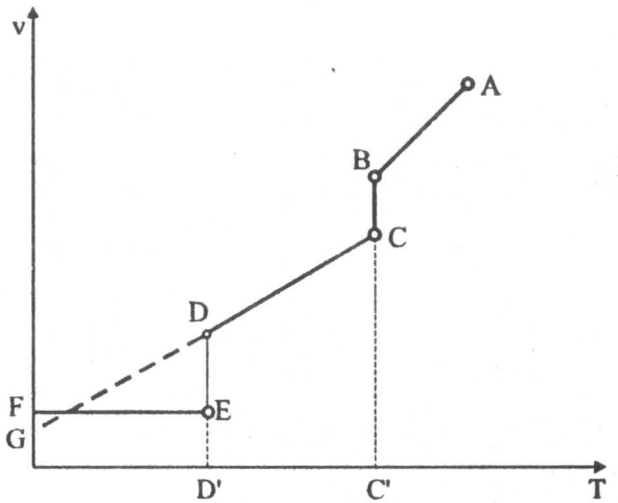


Fig. II.12 Variaţia volumului specific în funcţie de temperatură, în cazul unei substanţe micromoleculare: D', C' - temperaturi de tranziţie de ordinul I.

Remarcăm că în cazul tranziţiei de ordinul I este totdeauna posibilă coexistenţa a două faze: solidă şi lichidă, lichidă şi gazoasă.

b) Pe măsură ce masa moleculară a compusilor creşte, temperatura de topire creşte, iar presiunea de vapori se micşorează, atingând valoarea zero cu mult înainte de atingerea valorilor corespunzătoare maselor moleculare proprii compuşilor macromoleculari. Din această cauză, polimerii nu pot fi trecuţi în fază gazoasă şi, în consecinţă, ei pot exista numai în două stări: lichid-vâscoasă şi solidă.

Vâscozitatea în acest domeniu este ridicată, ea fiind datorată tocmai creşterii masei moleculare, care face ca lichidul mobil să devină un fluid vâscos.

c) Pentru mase moleculare şi mai mari are loc o creştere atât de importantă a vâscozităţii fazei lichide încât corpul a cărui masă moleculară se situează în acest domeniu îşi pierde proprietăţile de curgere liberă. În această stare, corpul prezintă proprietăţi elastice, el fiind amorf sau parţial cristalin. Dacă în acest domeniu al maselor moleculare temperatura corpului scade, se observă o creştere mai accentuată şi treptată a vâscozităţii şi o schimbare tot atât

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de lentă a proprietăţilor fizice ale corpului, care trece în stare sticloasă (amorfă sau parţial cristalină).

Deşi cele trei stări fizice ale polimerilor - fluid vâscoasă, elastică şi sticloasă sunt distincte, trecerea unui polimer dintr-o stare în alta nu are loc brusc, ci în mod lent, treptat odată cu creşterea temperaturii (fig. II.13). Această trecere se produce într-un interval de temperatură numit temperatura de tranziţie de ordinul II. Mărimea acestui interval şi poziţia sa pe scara temperaturilor depinde de structura polimerului, precum şi de o serie de factori neterrnodinamici cum sunt: viteza interacţiilor mecanice, viteza de încălzire sau de răcire etc.

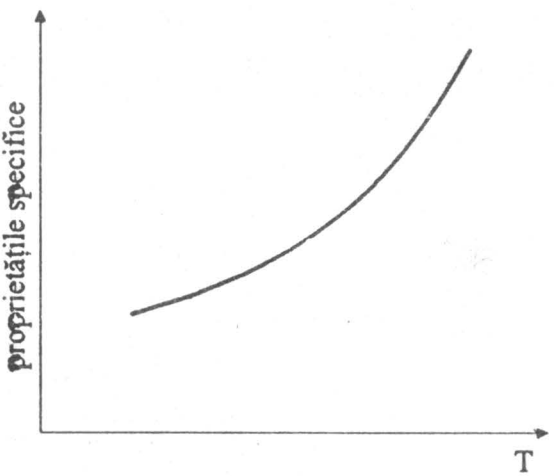


Fig. II.13 Dependenţa proprietăţilor specifice ale unui polimer de temperatură

Din punct de vedere molecular, temperaturile de tranziţie de ordinul II reprezintă intervale de temperatură în care rotaţia liberă a catenelor este puternic frânată. De aici rezultă o variaţie continuă a proprietăţilor cu temperatura, fără schimbarea bruscă a stării de agregare, sau a volumului specific.

În principiu, stările fluid vâscoasă, elastică şi sticloasă ale unui polimer se deosebesc de stările cristalină, lichidă şi gazoasă ale unui corp micromolecular. În mod corespunzător, şi trecerile dintr-o stare fizică în alta ale polimerilor nu au nimic comun cu transformările de fază care se produc în cazul substanţelor micromoleculare.

Astfel în timp ce temperaturile transformărilor de fază ale substanţelor micromoleculare (de exemplu, temperatura de topire a gheţii, temperatura de fierbere a apei) sunt determinate integral de parametri termodinamici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(presiunea), temperaturile de trecere ale polimerilor amorfi dintr-o stare fizică în alta depind, în foarte mare măsură, de parametri netermodinamici, în primul rând de condiţiile de deformare mecanică sub acţiunea unei forţe oarecare.

Diferenţa dintre transformările de fază ale substanţelor micromoleculare şi transformările fizice ale stării de agregare a polimerilor amorfi rezultă şi din faptul că în cazul tranziţiei de ordinul I este totdeauna posibilă coexistenţa a două faze, în timp ce în cazul tranziţiei de ordinul II, coexistenţa unuia şi aceluiaşi polimer în două stări amorfe diferite este imposibilă. Polimerul amorf se găseşte întotdeauna într-o stare sau alta (în funcţie de temperatura şi condiţiile interacţiunii mecanice) şi trece continuu dintr-o stare în alta fără o variaţie în salturi a proprietăţilor.

Faptul că nu există polimeri gazoşi şi că polimerii sunt amorfi în toate cele trei stări fizice arată că, de fapt, cele trei stări reprezintă o singură fază şi anume faza lichidă.

În mod firesc, de aici decurge întrebarea: cum este posibil ca un polimer în stare sticloasă, care are proprietăţi mecanice de corp solid, să se afle în stare de fază lichidă?

Răspunsul la această întrebare se bazează pe observaţia conform căreia noţiunea de fază este pur termodinamică, în timp ce noţiunea de stare de agregare se bazează pe proprietăţile netermodinamice, cum sunt: volumul şi forma proprie a polimerului, capacitatea lui de conservare în anumite condiţii şi, mai ales, condiţiile de deformare mecanică sub acţiunea unei sarcini. În felul acesta, polimerul sticlos, solid din punct de vedere al stării de agregare, constituie o fază lichidă din punct de vedere al proprietăţilor termodinamice.

Trecerea de la starea elastică la starea sticloasă şi invers, se face totdeauna într-un interval de temperatură, care constituie domeniul temperaturii de vitrifiere.

d) O creştere şi mai accentuată a masei moleculare marchează trecerea în domeniul structurilor macromoleculare reticulate, tridimensionale, propriu polimerilor spaţiali în stare sticloasă.

Pentru polimerii spaţiali, starea sticloasă este singura formă de existenţă, caracterul acestei structuri excluzând, aşa cum s-a mai arătat, orice posibilitate de orientare a macromoleculelor.

2. *La o creştere suficient de mare a masei moleculare (respectiv a gradului de polimerizare) are loc o transformare care imprimă proprietăţi noi, neîntâlnite la micromolecule.*

Conform acestei observaţii, care constituie deasemenea o trăsătură specifică a caracterului macromolecular, pe măsură ce gradul de polimerizare creşte şi lungimea lanţului macromolecular se măreşte, apare *flexibilitatea* macromoleculei în ansamblu, sau a unor porţiuni din macromoleculă, care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prezintă independenţă cinetică, numite *segmente*. Aceşti factori structurali condiţionează tot complexul de proprietăţi fizice şi chimice ale polimerilor superiori.

Pentru a înţelege legătura dintre proprietăţi şi lungimea macromoleculelor, este necesar să examinăm modul în care se produc mişcările termice într-un polimer, în comparaţie cu cele care au loc în compuşii micromoleculari obişnuiţi. Astfel, în corpurile solide alcătuite din molecule mici, mişcarea termică se realizează prin oscilaţii ale moleculelor în ansamblu sau ale grupelor de atomi componenţi. În lichide aceasta are loc prin oscilaţii ale moleculelor în jurul unor stări de echilibru temporare, care alternează cu salturi ale moleculelor dintr-o stare de echilibru în alta. În sfârşit, în gaze mişcarea termică constă în deplasări haotice de translaţie ale moleculelor, însoţite de ciocniri întâmplătoare.

În cazul polimerilor, mişcarea de vibraţie sau de translaţie a macromoleculei în ansamblu este practic imposibilă. Datorită lungimii considerabile a macromoleculelor, energia globală a legăturilor intra şi intercatenare depăşeşte cu mult energia oricărei legături chimice. Din această cauză, dacă s-ar imprima macromoleculei energia termică necesară pentru mişcarea ei în întregime, aceasta ar provoca ruperea legăturilor chimice şi implicit degradarea polimerului. Tocmai din această cauză polimerii nu se pot vaporiza: dacă i se cedează macromoleculei energia termică necesară pentru înlăturarea interacţiilor sale cu celelalte molecule polimere, are loc practic descompunerea termică totală a polimerului.

Totuşi, datorită flexibilităţii considerabile a macromoleculelor, apar alte posibilităţi de realizare a mişcării termice, prin deplasarea unor porţiuni mai mici din catenă (segmente), care sunt mai flexibile. Segmentele se comportă ca unităţi cinetice independente şi ele constituie elementele de structură mobile ale macromoleculei.

În felul acesta, orice macromoleculă este echivalentă cu câteva molecule mai mici. *Dimensiunile acestor segmente nu sunt riguros determinate*, ele depinzând de condiţiile în care se află polimerul: temperatură, mărimea şi condiţiile de aplicare a tensiunii, concentraţia soluţiei, natura solventului etc. În general, cu cât flexibilitatea macromoleculei este mai mare, cu atât segmentele vor fi mai mici. În felul acesta, mărimea segmentului poate constitui o măsură a flexibilităţii macromoleculei. În macromoleculele mai flexibile, în componenţa segmentului intră 10-20 unităţi structurale, în timp ce în macromoleculele rigide segmentul poate consta din mai multe zeci de unităţi structurale.

Mărimea şi structura segmentelor determină energia de activare a curgerii vâscoase, condiţiile de formare şi proprietăţile domeniilor cristaline, precum şi mobilitatea existentă în afânarea sticloasă, care duce la o oarecare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deformabilitate şi elasticitate, şi face ca polimerii sticloşi să nu fie atât de casanţi, cum sunt omologii lor micromoleculari.

Îmbinarea lungimii şi a flexibilităţii macromoleculelor determină la polimerii cristalini o împachetare densă a macromoleculelor, iar la polimerii sticloşi, o împachetare mai afânată.

Lungimea şi flexibilitatea macromoleculelor, sub acţiunea forţelor externe, determină şi fenomenul de înaltelasticitate.

Precizăm că în contextul acestui paragraf este vorba de *flexibilitatea termodinamică* a lanţului macromolecular [49, 50] legată de posibilitatea lanţului macromolecular de a trece prin diferite transformări conformaţionale. Întrucât acest tip de flexibilitate se realizează în cadrul echilibrului termodinamic, ea mai poartă şi denumirea de flexibilitate de echilibru. Dacă mişcarea termică este atât de intensă încât să poată înlătura forţele de interacţie dintre segmente, macromoleculele suferă o schimbare continuă a formei. Întrucât această modificare se produce după legi întâmplătoare, macromolecula poate să capete, pe rând, formele accesibile. Diferitele forme ale uneia şi aceleiaşi macromolecule, care diferă una de alta nu prin ordinea de dispunere a atomilor, ci numai prin curburile care se realizează prin rotaţii interne reversibile, se numesc *conformaţii*.

În primă aproximaţie se poate considera că toate conformaţiile se realizează cu probabilitate egală şi, de aceea, macromolecula o capătă foarte frecvent pe oricare dintre acestea. Totuşi numărul de conformaţii corespunzătoare macromoleculelor răsucite puternic depăşeşte cu mult pe cel corespunzător macromoleculelor drepte. Explicaţia acestei comportări constă în faptul că macromoleculei complet drepte îi poate corespunde numai o singură conformaţie, în timp ce macromoleculei răsucite îi corespunde un număr foarte mare de conformaţii, determinate de distanţa dintre capetele lanţului catenar, şi anume: cu cât această distanţă este mai mare, cu atât numărul de conformaţii este mai mare.

Calculul statistic al dependenţei numărului de conformaţii posibile de distanţa dintre capetele lanţului macromolecular arată că funcţia de distribuţie a conformaţiilor, ţinând seama de lungimea macromoleculelor, corespunde ca formă şi se supune aceloraşi legi ca şi distribuţia vitezelor moleculelor unui gaz. Această coincidenţă este pe deplin justificată dacă se ţine seama de faptul că, şi la macromolecule şi la gaze, distribuţiile sunt datorate ciocnirilor termice întâmplătoare, cu deosebirea că într-un caz fluctuaţiile termice duc la redistribuirea vitezelor (gaze), iar în celălalt la redistribuirea formelor moleculelor (polimeri). În acest fel se explică analogia teoriei cinetice a gazelor şi a teoriei cinetice a polimerilor.

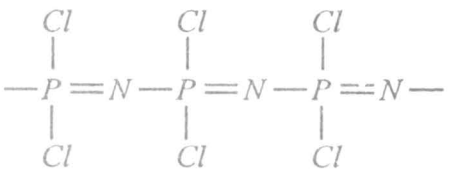
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Molecula de gaz, datorită ciocnirilor termice, îşi poate schimba viteza sa în limite foarte largi, însă cel mai mare număr de molecule au viteze apropiate de viteza cea mai probabilă. În mod asemănător, în cazul macromoleculelor, deşi fiecare conformaţie se realizează cu o probabilitate egală, totuşi conformaţiile cele mai răsucite depăşesc ca număr într-atât numărul moleculelor drepte încât macromolecula, cea mai mare parte din timp, are formă răsucită. De aceea, în totalitatea echilibrelor termodinamice a unui mare număr de macromolecule cantitatea covârşitoare sunt întotdeauna răsucite (numai dacă nu acţionează forţe exterioare care să împiedice răsucirea moleculelor). De asemenea, sistemul de macromolecule liniare, aflat numai sub influenţa mişcării termice, inevitabil trebuie să revină la conformaţia corespunzătoare distribuţiei celei mai probabile, în care predomină moleculele răsucite.

3. *Caracterul macromolecular face să dispară diferenţa netă care se consideră că există între compuşii organici şi cei anorganici.*

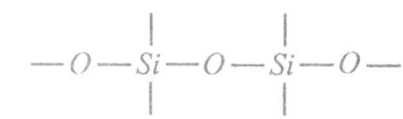
Pentru a ilustra această trăsătură specifică a caracterului macromolecular, este sufucient să comparăm comportarea unor polimeri cu compoziţie chimică complet diferită, dar care au comun gradul înalt de polimerizare.

Astfel, policlorfosfonitrilul cu formula structurală:



deşi este un polimer anorganic (nu conţine nici un atom de carbon) poate suferi alungiri relative de până la 300%, întocmai ca şi cauciucul natural, care este un polimer organic. Cu toate că cei doi polimeri sunt complet diferiţi din punct de vedere al compoziţiei lor chimice, ei prezintă proprietăţi foarte asemănătoare datorită gradului de polimerizare ridicat care le este comun.

Polimetacrilatul de metil (polimer organic), numit şi sticlă organică, are aceeaşi transparenţă ca şi sticla obişnuită care este un polimer anorganic cu catenă siloxanică:



Şi în acest caz, gradul de polimerizare ridicat, comun ambilor polimeri cu compoziţie chimică complet diferită, face ca ei să fie comparabili din punct de vedere al comportării fizice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este de asemenea cunoscut faptul că proprietăţile de rezistenţă mecanică ale unor materiale polimere sunt foarte apropiate de cele ale unor metale feroase sau neferoase (de exemplu, aluminiul), ceea ce şi permite de altfel, în multe cazuri, înlocuirea metalelor prin aceste materiale polimere.

Caracterul macromolecular este aşadar acela care face ca proprietăţile polimerilor organici să nu difere cu mult de cele ale polimerilor anorganici, dar tot el este acela care imprimă uneori o serie de proprietăţi specifice, în special, polimerilor din materia vie, deosebindu-i pe aceştia de toţi ceilalţi polimeri sintetici sau naturali.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. L. M. Ionescu, Thèse, Université de Strasbourg (1976).
2. G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la Chimie Macromoléculaire, Masson, Paris (1969).
3. H. Staudinger, K. Frey, W. Stark, Chem. Ber., 60, 1782 (1927).
4. H. Staudinger, Die Hochmolekularen Verbindungen, Springer, Berlin (1960).
5. H. G. Elias, Macromolecules, vol. 1, Structure and Properties, Plenum Press, New York, London (1977).
6. G. Weill, C. Quivoron, Chromatographie par perméation de gel, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 1, G. F. P., Strasbourg (1982).
7. F. Schosseler, H. Benoît, Z. Grubisic - Gallot, C. Strazielle, L. Leibler, Macromolecules, 22, 400 (1989).
8. Z. Grubisic - Gallot, J. P. Lingelser, Y. Gallot, Polym. Bull. 23, 389 (1990).
9. J. L. Ekmanis, G. P. C. Analysis of Polymers with One-Line Viscometer Detector, Waters Chromatography Division, Massachusetts (1991).
10. M. Rinaudo, B. Tinland, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 48, 19 (1991).
11. Analysis and Fractionation of Polymers, J. Polym. Sci. Part C, Polymer Symposia, Nr. 8 (1965).
12. M. J. R. Cantow, Polymer Fractionation, Academic Press, New York, London (1967).
13. Chimie macromoléculaire, G. Champetier ed., vol. II, Hermann, Paris (1972).
14. I. Petrea, L. M. Ionescu, C. Stănescu, Fizica polimerilor. Relaţii între structură şi proprietăţi, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1972).
15. C. V. Uglea, Caracterizarea compuşilor macromoleculari. Fracţionarea, Editura Tehnică, Bucureşti (1983).
16. M. Cojocaru, Metode experimentale în fizica polimerilor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1988).
17. C. Quivoron, Fractionnement par dissolution, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 1, G. F. P., Strasbourg (1982).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

18. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
19. A. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, John Wiley and Sons, New York (1960).
20. Ch. Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley, New York (1961).
21. F. Bueche, Physical Properties of Polymers, New York, London (1962).
22. M. V. Volkenstein, Configurational Statistics of Polymeric Chains, Intersci. Publishers (1963).
23. I. Petrea, Structura polimerilor, E. D. P., Bucureşti (1971).
24. A. Tager, Physical Chemistry of Polymers, Mir Publishers, Moscow (1972).
25. H. Staudinger, Z. Angew. Chem., 42, 69 (1929).
26. T. M. Birstein, O. B. Ptitzin, Comformation of Macromolecules, Intersci. Publ., New York (1966).
27. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Intersc., New York (1969).
28. A. D. Jenkins, Polymer Science, North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1972).
29. Polymeric Materials (Structure and Properties), K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth, eds., North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1990).
30. C. W. Glancy, D. R. Basset, Polymeric Materials Science, Springer, Berlin (1995).
31. K. Fukamichi, Current Topics in Amorphous Materials, vol. 5, North Holland Publishing Comp., Amsterdam (1993).
32. Y. Weseda, A. M. von der Kraam, The Structure of Non-Crystalline Materials, McGrow-Hill, New York (1994).
33. R. Famechon, Plastiques modèrnes et élastomères, avril, 1968.
34. I. Petrea, L. M. Ionescu, Rev. Roum. Phys., 4, 443 (1973).
35. I. H. Hillier, Polymer, 9, 19 (1968).
36. I. Petrea, L. M. Ionescu, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXII, 19 (1973).
37. Chimie macromoléculaire, vol. I, G. Champetier ed., Hermann, Paris (1970).
38. I. Petrea, L. M. Ionescu, E. Barna, Breviar de fizica polimerilor şi a mezofazelor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1982).
39. W. H. Keesom, Physik. Z., 22, 129, 643 (1921); 23, 225 (1922).
40. P. Debye, Physik. Z., 21 178 (1920); 22, 302 (1921).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

41. F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937); F. London, R. Eisenschitz, Z. Physik, 60, 491 (1930).
42. P. Piganiol, Macromolécules, Dunod, Paris (1947).
43. L. M. Constantinescu, Structura polimerilor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1989).
44. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bonds and the Structure of Molecules and Crystals, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
45. H. Hartmann, Theorie der Chemischen Bindung auf Quanten theoertischen Grundlagen, Springer-Verlag, Berlin-Götingen- Heidelberg (1954).
46. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Rev., 55, 748 (1955).
47. A. A. Strepiheev, V. A. Derevitskaia, Osnovi himii visokomolekuliarnih soedinenii, Goshimizdat, Moskva (1961).
48. F. W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York and London (1984).
49. V. N. Tzvetkov, D. Hardy, I. N. Stennikova, E. V. Korneeva, G. F. Pirogova, K. Nitay, Visokomolek. Soed., A. XI, 2, 349 (1969).
50. M. Cojocaru, Proprietăţi fizice ale polimerilor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1982).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CONFIGURAŢIA ŞI STEREOREGULARITATEA POLIMERILOR

III.1 Regularitatea structurii lanţurilor macromoleculare

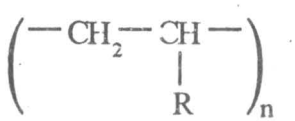
Moleculele unei substanţe au o constituţie chimică, căreia îi corespunde o aranjare spaţială strict definită a atomilor, sau o *configuraţie* bine definită. Aranjarea şi orientarea macromoleculelor liniare în edificiul stării condensate depinde de nivelul topologic configuraţional sau steric [1], respectiv de dispunerea atomilor sau grupelor de atomi în spaţiu, a căror aranjare nu poate fi schimbată fără ruperea şi refacerea legăturilor chimice.

Cel mai important element configuraţional la polimeri îl constituie tacticitatea catenei, care se referă la regularitatea cu care se înlănţuie elementele structurale în lungul unei catene macromoleculare. Distingem astfel, în funcţie de modul în care elementele structurale se reunesc între ele, polimeri cu structură catenară regulată şi polimeri cu structură catenară neregulată.

Polimerii cu structură catenară regulată sunt polimerii ale căror lanţuri se caracterizează printr-o alternanţă monotonă a unităţiior repetabile, adică printr-o ordine la distanţă perfectă a unităţilor. Orice polimer care nu manifestă o astfel de ordine, are o structură catenară neregulată.

Neregularităţile structurale ale lanţurilor macromoleculare sunt datorate mai multor cauze.

În *primul rând*, formarea lanţurilor macromoleculare prin reacţii de polimerizare generează, de obicei, o serie de neregularităţi structurale prin succesiunea nemijlocită a motivelor monomere. Astfel, poate fi considerată, de exemplu, înlănţuirea unităţilor vinilice asimetrice într-o macromoleculă de polivinil, de formulă chimică:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care gruparea CH_2 este denumită generic "cap" iar subentitatea cu radicalul R- "coadă". Există următoarele posibilităţi distincte de asociere a unităţilor monomere asimetrice între ele: cap-coadă, cap-cap, coadă-coadă şi complet dezordonat (fig. III.1).

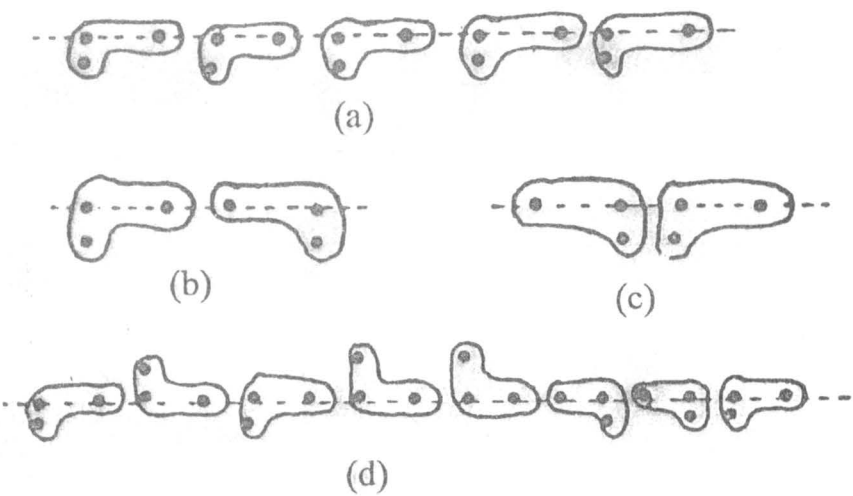


Fig. III.1. Posibilităţi de asociere a unităţilor monomere asimetrice între ele: a) succesiunea cap-coadă a unităţilor monomere; b) secvenţă cap-cap a unităţilor monomere; c) secvenţă coadă-coadă a unităţilor monomere; d) succesiunea dezordonată a moleculelor asimetrice.

În fig. III.2 sunt redate câteva din aceste modele de combinare a unităţilor repetabile într-o reacţie de polimerizare.

Dacă unitatea monomer se asociază cu alte unităţi monomer şi formează lanţul macromolecular potrvit uneia din posibilităţile de asociere menţionate mai sus, fără a fi vorba şi de ordonabilitate sterică, apar polimeri regulaţi sau neregulaţi.

Dacă însă verigile monomere se asociază între ele după una din cele trei scheme ocupând o anumită poziţie faţă de un plan ce cuprinde lanţul macromolecular întins, atunci se poate vorbi de polimeri *stereoregulaţi sau stereospecifici*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

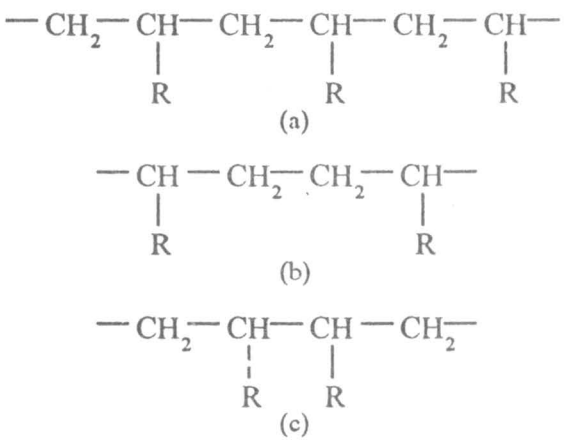
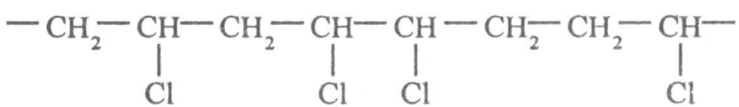
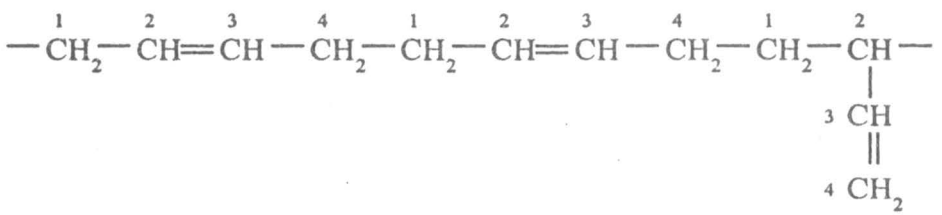


Fig. III.2. Modele de combinare a unităţilor repetabile într-o reacţie de polimerizare: a) asociere de tip cap-coadă; b) asociere de tip cap-cap; c) asociere de tip coadă-coadă.

În majoritatea polimerizărilor, monomerii se combină conform schemei cap-coadă; unii monomeri însă pot să se adiţioneze conform modelelor cap-cap sau coadă-coadă pe anumite porţiuni ale unor lanţuri, ceea ce perturbă regularitatea acestora din urmă. O astfel de neregularitate apare, de exemplu, în policlorura de vinil:



Neregularitatea lanţurilor datorată diferitelor moduri de adiţie a monomerilor (1,4 - şi 1,2 -) apare, de asemenea, la polimerizarea butadienei:



Asimetria unităţilor monomere şi orientarea lor variabilă de-a lungul lanţului condiţionează *izomeria secvenţială*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În al doilea rând, neregularitatea catenelor macromoleculare este cauzată de gradul de ramificare, poziţiile de ataşare a unor porţiuni de lanţ, numărul de ramificaţii, precum şi lungimea lor putând fi diferite. În general polimerii ramificaţi au o structură foarte neregulată.

În al treilea rând, neregularitatea lanţurilor polimere poate fi rezultatul unei alternări întâmplătoare a monomerilor cu structură chimică diferită. Acest tip de neregularitate se observă mai ales în copolimeri, deoarece, la copolimerizare, monomerii rămaşi trebuie să se combine întâmplător.

Formarea catenelor secundare sau a altor structuri în homopolimeri, precum şi modificarea distribuţiei unităţilor monomere în copolimeri pot determina *izomeria structurală*.

III.2 Stereoregularitatea polimerilor

Polimerii stereoregulaţi sau stereospecifici sunt polimeri în care toate entităţile şi substituenţii sunt aranjaţi în spaţiu într-o anumită ordine bine definită. Ordinea sterică în lanţul principal a fost denumită de Natta şi Huggins [2] *tacticitate*.

Diferenţele de aranjare în spaţiu a unităţilor sau substituenţilor în polimerii stereoregulaţi conduc la *izomeria configuraţională* care include, la rândul său, două tipuri de izomerie: *stereoizomeria geometrică* şi *stereoizomeria optică*.

III.2.1 Stereoizomeria geometrică

Această formă de izomerie, numită şi *izomerie cis-trans*, se întâlneşte în polimerii care conţin duble legături în catenele lor principale.

În *izomerii-cis*, toţi atomii de carbon din lanţ sunt situaţi de aceeaşi parte a planului fiecărei legături duble, în timp ce în *izomerii-trans*, atomii de carbon alternează de o parte şi de alta a legăturii duble.

Configuraţia de izomer-cis caracteristică moleculei cauciucului natural (fig. III.3.a) se remarcă prin rolul jucat de atomii de carbon din poziţiile 1 şi 4 de la capetele legăturilor simple care însoţesc de o parte şi de alta legătura dublă dintre atomii de carbon 2 şi 3. Se observă că legăturile simple sunt orientate de aceeaşi parte a şirului de legături duble.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

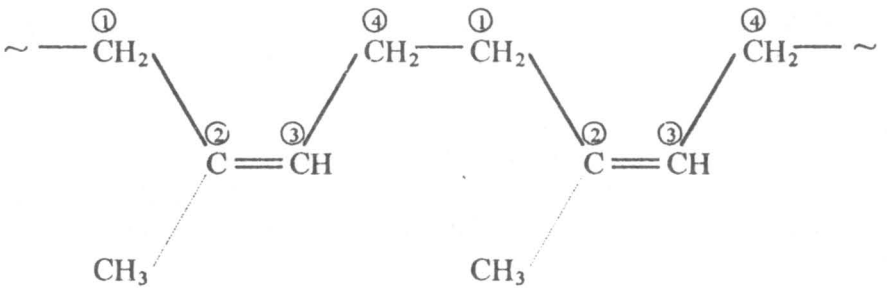
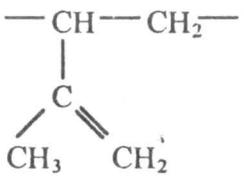


Fig. III.3.a. Izomerul 1,4-cis al poliizoprenului (cauciucul natural).

Catena poliizoprenică a cauciucului natural prezintă aproape exclusiv o configuraţie 1,4-cis (97-98%). Restul aceleiaşi catene este constituit din câteva motive izolate, sau care pot forma secvenţe scurte, legate în poziţia 3,4 (2-3%):



motiv 3, 4

Configuraţia izomerului trans, caracteristică moleculei de gutapercă (fig. III.3.b) se caracterizează prin alternarea atomilor de carbon 1 şi 4 faţă de planul legăturilor duble dintre atomii de carbon 2 şi 3.

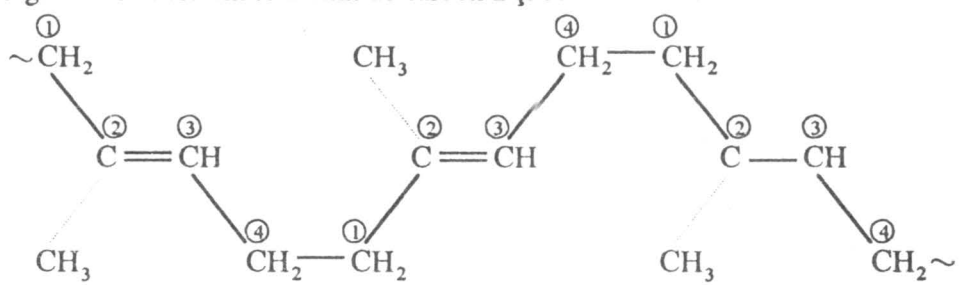


Fig. III.3.b. Izomerul 1,4-trans al poliizoprenului (gutaperca).

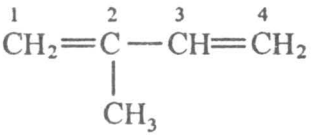
Cauciucul natural şi gutaperca sunt izomeri configuraţionali ai poliizoprenului [3].

Atunci când motivul monomer al polimerului prezintă o posibilitate de configuraţie cis-trans (dublă legătură), polimerul este *cis-tactic* sau *trans-tactic*,

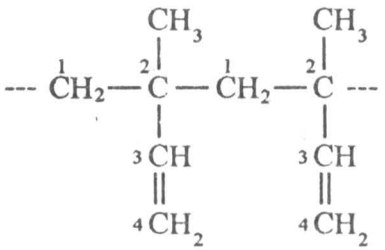
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

după cum dispunerile în raport cu toate legăturile duble sunt respectiv de tip cis sau de tip trans; astfel, cauciucul natural este, de exemplu, un poliizopren 1,4-cis-tactic, în timp ce gutaperca reprezintă un poliizopren 1,4-trans-tactic.

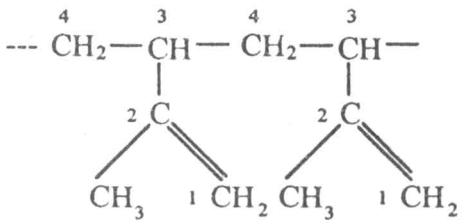
În reacţiile de polimerizare care conduc la poliizoprenul sintetic este posibil să apară ambele tipuri de configuraţii indicate mai sus; în afară de acestea, polimerizările de tip vinilic asupra uneia din ambele legături ale izoprenului:



dau înlănţuiri 1,2 şi 3,4 [4] cu structurile indicate mai jos:



Înlănţuire 1,2

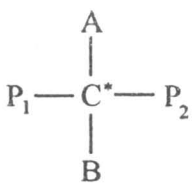


Înlănţuire 3,4

Folosirea *catalizatorilor stereospecifici* în reacţia de polimerizare a izoprenului permite să se obţină, în funcţie de catalizator, fie înlănţuirea 1,4-cis exclusiv, fie o predominanţă 1,4-trans.

III.2.2. Stereoizomeria optică

Acest tip de izomerie, numită şi izomerie D-L, este datorat prezenţei unui atom de carbon asimetric [5] în lanţul polimeric:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

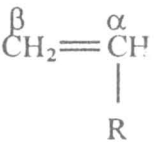
Asimetria este determinată de lungimea inegală şi de posibile diferenţe în configuraţia spaţială a celor două porţiuni de catenă legate de fiecare atom de carbon ($P_1 \neq P_2$), în prezenţa a doi substituenţi diferiţi A şi B.

Convenţional, configuraţiile centrilor de asimetrie se notează cu D (dextro) şi L (levo).

Apare evident necesară clasificarea polimerilor după ordinea sterică. Datorită ordinii diferite de aşezare a atomilor de carbon asimetrici, cu configuraţie dextrogiră sau levogiră, se pot obţine diferenţe structurale în macromolecule.

Polimerii stereospecifici au fost sintetizaţi în anul 1955 de Natta [6, 7] printr-o reacţie de polimerizare în prezenţa catalizatorilor organo-metalici descoperiţi în anul 1953 de Ziegler [8]. Natta a separat şi a sintetizat polimeri cu un grad înalt de stereoregularitate şi implicit de cristalinitate şi a atribuit diferitelor configuraţii de polimeri tactici denumirea de *izotactici* şi *sindiotactici*.

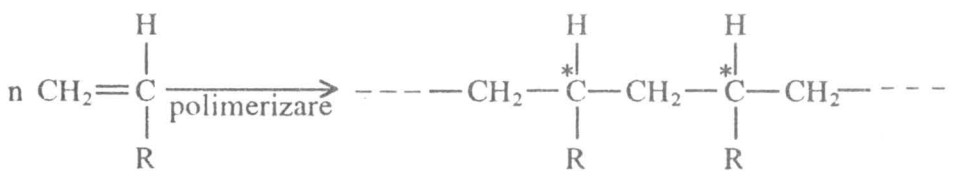
Polimerizarea cu formarea de polimeri stereospecifici, numită *cataliză stereospecifică* are loc în prezenţa catalizatorilor complecşi formaţi din compuşi organo-metalici: $[Al(C_2H_5)_3]$ - trietilaluminiu şi compuşi ai unui metal cu valenţă variabilă (Ti): $TiCl_4$, $TiCl_3$ [9]. Un astfel de catalizator complex acţionează asupra alchenelor α - substituite cu formula generală:



catalizând polimerizarea acestor compuşi.

Atomii de carbon terţiari ai monomerului (atomii de carbon α):

devin în polimer asimetrici (C^*):



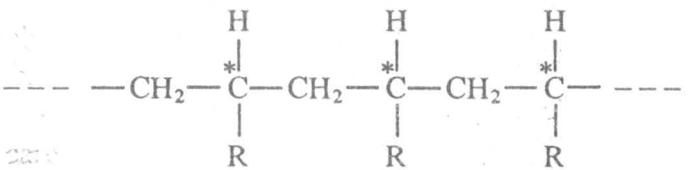
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deoarece, în afară de atomul de hidrogen şi de radicalul R, fiecare din aceştia se leagă de porţiuni din lanţul molecular de lungimi diferite. Totuşi, datorită compensării intermoleculare, aceşti polimeri sunt optic inactivi.

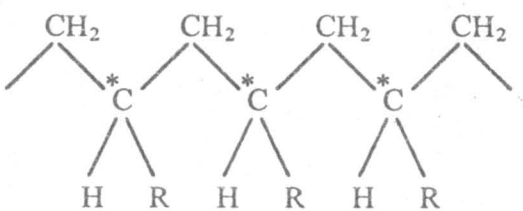
Fiecare reacţie elementară de creştere a lanţului, determinată de ruperea legăturii duble a monomerului conduce la formarea unui atom de carbon asimetric, care poate avea o configuraţie D sau L. Se obţin polimeri în care substituentul R poate fi dispus steric în moduri diferite [10-13].

Polimerii izotactici sunt aceia în care unităţile structurale posedă aceeaşi configuraţie D sau L şi toţi substituienţii R se află de aceeaşi parte a lanţului polimeric, considerat întins.

Convenţional, structura unui asemenea polimer poate fi reprezentată în plan astfel:



În realitate, aşezarea atomilor de carbon în lanţul principal se face în zig-zag şi după o spirală, respectându-se totodată unghiurile de valenţă ale carbonului:

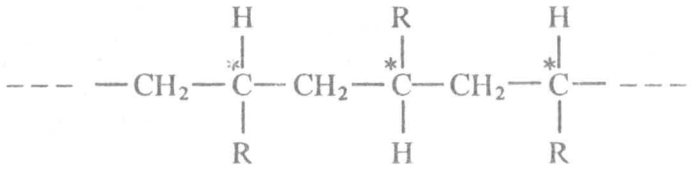


O reprezentare mult mai simplă este aceea în proiecţie Fischer a formulelor respective.

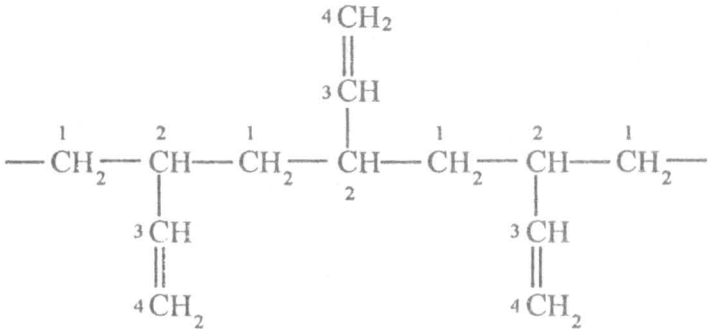
Datorită formei strict liniare şi asimetriei înalte a macromoleculelor, polimerii izotactici pot atinge un grad foarte înalt de cristalinitate. În final, rezultă o împachetare a catenelor cu un procent de fază cristalină care poate depăşi chiar 90%.

În polimerii sindiotactici unităţile structurale sunt formate din configuraţii alternante de izomeri optici D şi L, iar substituienţii R se află de o parte şi de alta a lanţului polimeric:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



S-a obţinut astfel un polimer sindiotactic al 1,2-butadienei care cristalizează uşor şi a cărui structură poate fi reprezentată (în plan) în felul următor:



Aşezarea alternativă a radicalilor împiedică o orientare înaintată a catenelor în polimerii sindiotactici, ceea ce conduce la un procent mai redus de cristalinitate decât la polimerii izotactici.

Polimerii izotactici şi sindiotactici, prezentând o ordine sterică perfectă sau medie, reprezintă *polimerii stereospecifici* sau *stereoregulaţi*.

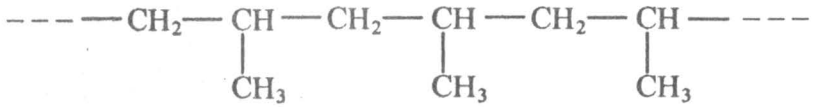
Din punct de vedere al modului de asociere al unităţilor monomere asimetrice între ele în lanţul macromolecular, polimerii stereospecifici sunt constituiţi după tipul $\alpha - \beta$(cap-coadă).

Polimerii în care atomii de carbon asimetrici de o anumită configuraţie (D sau L) sunt dispuşi la întâmplare în lungul lanţului macromolecular se numesc *atactici* şi ei reprezintă polimerii *stereoneregulaţi*.

Proprietăţile fizice şi fizico-mecanice ale polimerilor stereospecifici se deosebesc de proprietăţile polimerilor nestereospecifici (atactici), fiind superioare acestora. Astfel, polimerii stereospecifici au densitate mare, temperatură de topire şi rezistenţă mecanică superioare.

Acest tip de regularitate a fost pus în evidenţă pentru prima dată de Natta [14] în cazul polipropilenei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Reprezentările modelelor acceptate pentru a exemplifica şi distinge diversele tipuri de tacticitate ale polipropilenei evidenţiază uniformitatea dispunerii grupei funcţionale CH_3 în raport cu planul care conţine lanţul principal în zig-zag (respectând unghiurile de valenţă ale carbonului). Se constată astfel că grupările CH_3 pot fi situate de aceeaşi parte a planului lanţului principal (dispunere izotactică), sau alternativ de o parte şi de alta a acestui plan (dispunere sindiotactică), sau la întâmplare de o parte şi de alta a planului respectiv (dispunere atactică) (fig. III.4). Aceste posibilităţi se pot reprezenta schematic în proiecţie Fischer (fig. III.5).

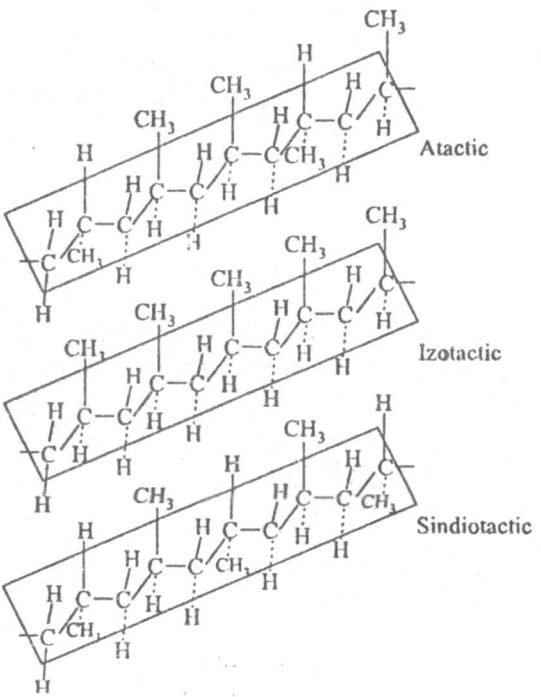


Fig. III.4. Dispunerea izotactică, sindiotactică şi atactică a grupelor metilice faţă de planul imaginar care conţine catena principală a polipropilenei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

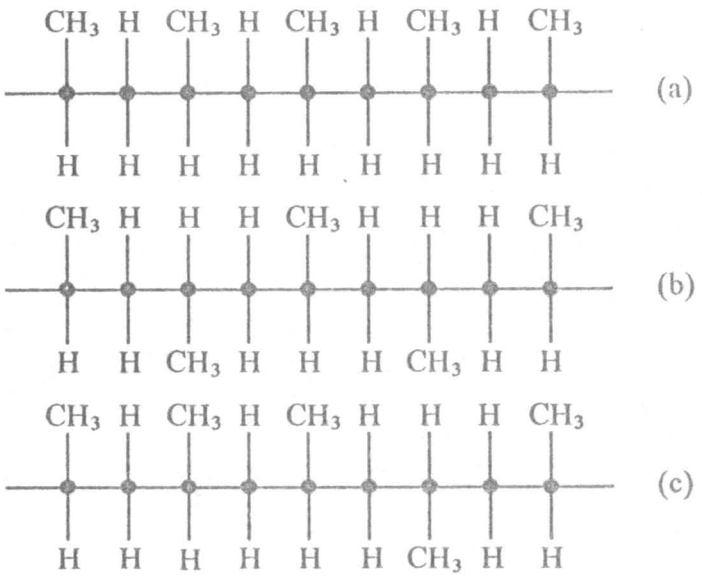


Fig. III.5. Reprezentarea în proiecţie Fischer a polipropilenei izotactice (a), sindiotactice (b) şi atactice (c).

Existenţa în unul şi acelaşi monomer a doi substituienţi, R şi R', determină tipuri macromoleculare stereoregulate mai complicate, numite obişnuit *ditactice* [15]. Acest tip de stereoregularitate a fost observat experimental pentru prima dată în 1959 [16]. Astfel, pot exista dispuneri *diizotactică* (*eritro* şi *treo*) şi *disindiotactică* (eritro sau treo).

Un polimer se numeşte *diizotactic* dacă motivul monomer conţine doi atomi de carbon ai lanţului principal, fiecare din ei purtând doi substituienţi diferiţi a căror aşezare este astfel încât corespunde, pentru fiecare din aceşti atomi de carbon, unei configuraţii izotactice. Pentru un polimer eritro-diizotactic, configuraţiile celor doi centri de izomerie sterică din motivul monomer sunt identice (fig. III.6.a); pentru un polimer treo-diizotactic, ele sunt opuse (fig. III.6.b).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

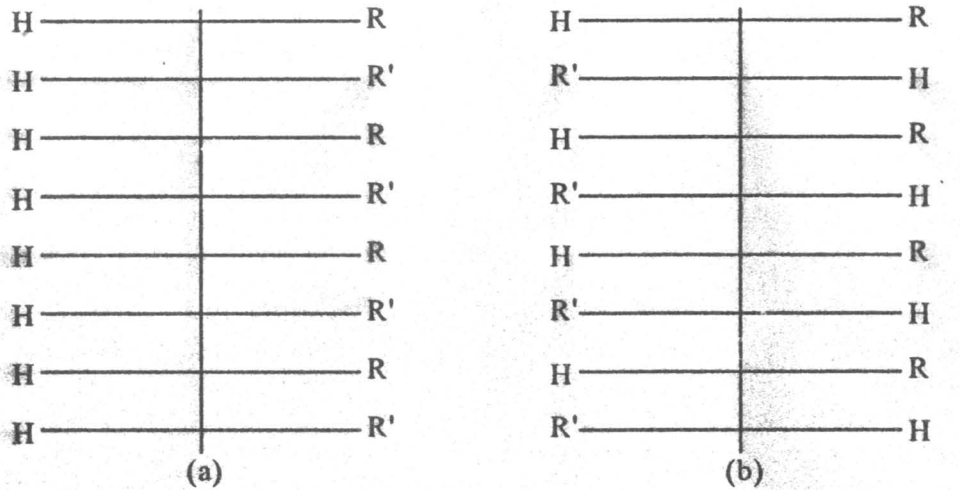


Fig. III.6 Stereoizomeria polimerilor obţinuţi din monomeri de tipul CHR═CHR', în proiecţie Fischer: a-eritro-diizotactic; b-treo-diizotactic.

Atunci când unitatea monomeră caracteristică unui lanţ conţine doi atomi de carbon cu doi substituienţi diferiţi, R şi R', dispuşi fiecare sindiotactic, stereospecificitatea polimerului este numită disindiotactică (fig. III.7). În acest caz, configuraţiile eritro şi treo sunt identice şi nu este nevoie să fie specificate.

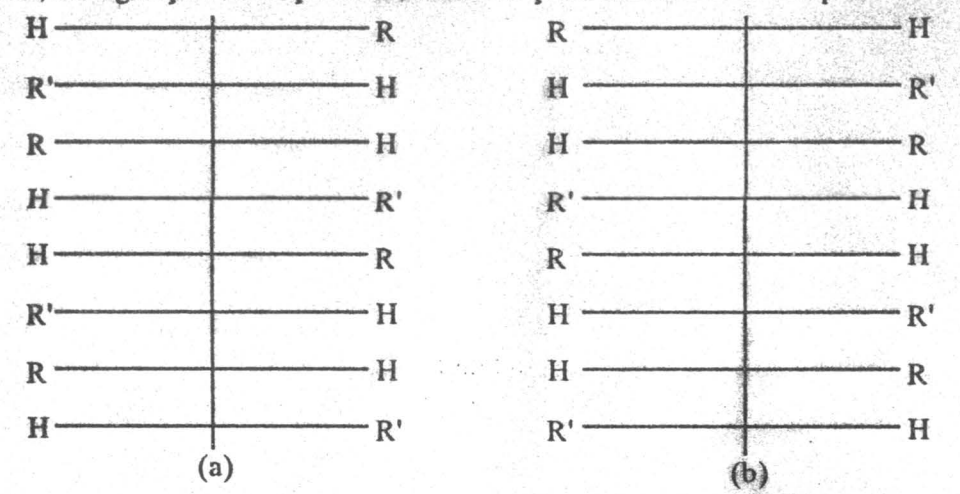


Fig. III.7. Stereoizomeria disindiotactică a polimerilor obţinuţi din monomeri de tipul CHR ═ CHR', în proiecţie Fischer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

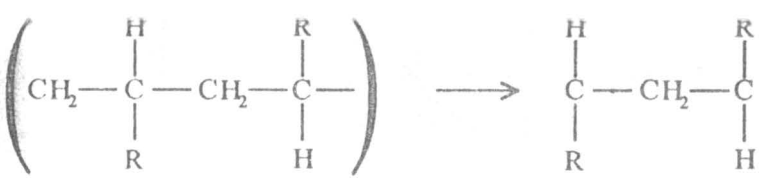
Cazurile de ditacticitate sunt destul de rare deoarece olefinele 1,2 - disubstituite homopolimerizează cu mare dificultate; ele dau însă copolimeri cu alţi monomeri vinilici în care este posibilă apariţia fenomenului de ditacticitate [17].

Dispunerea într-o anumită ordine a subentităţilor structurale în macromoleculă asociază adesea criteriilor de izomerie şi unele considerente de tacticitate. Uniformitatea dispunerii, alternanţa regulată sau statistică a subentităţilor în lanţ fac obiectul unor preocupări de studiu cu referiri frecvente la stereoregularitatea anumitor polimeri cu subaspectele de izo - şi sindiotacticitate, atacticitate, precum şi unele particularităţi polimorfice, mezofazice etc. Interferenţa conceptelor sau definiţiilor de bază pentru gama largă a aranjamentelor atomo-moleculare în polimeri nu constituie un impediment; modul alcătuirii şi succesiunii moleculelor de bază în polimeri poate fi redat elocvent şi corect prin referiri vizând atât izomerismul cis-trans, cât şi tacticitatea sau atacticitatea decurgând din alternarea secvenţelor de tip cap-coadă, cap-cap sau coadă-coadă. Reprezentarea prin modele fizice, stereochimice etc. satisface doar parţial şi, de regulă, preconizat aspectele de conformaţie, chiar şi atunci când configuraţiile sunt edificatoare [18].

III.2.3. Stereosecvenţe

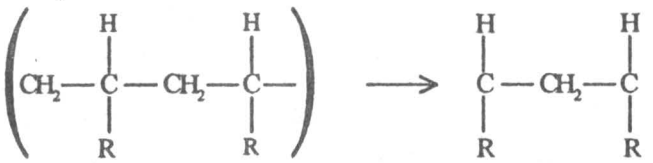
Stereosecvenţele sunt secvenţe formate din două sau mai multe unităţi configuraţionale, fiecare purtând la cele două extremităţi câte un centru de asimetrie. Ele se numesc diade, triade, tetrade etc. după numărul de centri de asimetrie pe care îi conţin:

Stereosecvenţa n-ada

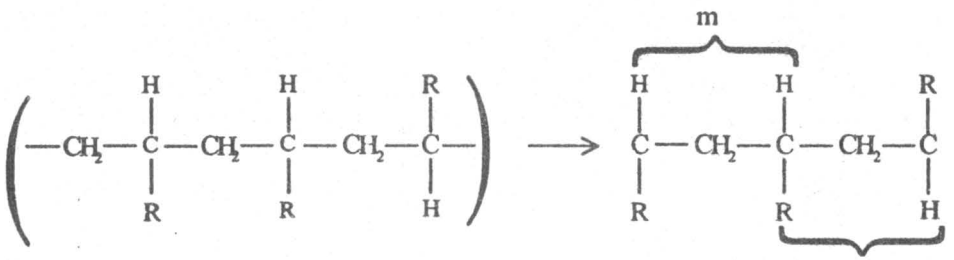


diadă sindiotactică sau "racemică", notată simbolic cu r

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



diadă izotactică sau "mezo", notată simbolic cu m



triadă heterotactică constituită din succesiunea unei diade m şi a unei diade r, notată simbolic mr sau h.

În acelaşi mod, se vor nota cu mm şi rr triadele izotactice (i), respectiv sindiotactice (s).

Cele două diade m şi r se pot asocia dând naştere la trei tipuri de triade:

$$mm,\ mr(=rm),\ rr.$$

Dacă se adaugă câte un centru de asimetrie de o parte şi de alta a unei triade, altfel spus - dacă se adaugă două unităţi la triadă, se pot obţine 10 *pentade* diferite:

mmmm,	rmmm,	rmmr
mrmm,	rrmm,	rrmr, rmrm
mrrm,	rrrm,	rrrr

Generalizând, obţinem:

$$N_j = 2^{j-2} + 2^{k-1}$$

secvenţe pare (diade, tetrade...) j = 2, 4... şi k = j/2
secvenţe impare (triade, pentade...) j = 3, 5... şi k = (j-1)/2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.2.4. Metode de studiere a stereoregularităţii polimerilor

Principalele metode care permit determinarea configuraţiei macromoleculelor sunt difracţia de raze X, rezonanţa magnetică nucleară (R.M.N.) şi spectrografia de vibraţie (I.R.).

Difracţia de raze X este, din punct de vedere istoric, prima metodă utilizată pentru determinarea structurii configuraţionale a polimerilor. Fiind aplicabilă numai polimerilor cristalini, această metodă conduce în realitate la organizarea intermoleculară şi la structurile conformaţionale în stare solidă [19, 20]. Se obţine, în acest caz, *configuraţia* cea mai probabilă asociată conformaţiei locale a motivelor, aceasta la rândul său fiind dedusă pe baza parametrilor de reţea. Metoda difracţiei de raze X dă informaţii numai asupra tipului de configuraţie a polimerului cristalin şi este pur calitativă. Atragem atenţia cu această ocazie asupra distincţiei care urmează să se facă între *gradul de cristalinitate* şi *gradul de stereoregularitate*, partea amorfă putând fi parţial stereoregulată.

Metoda difracţiei razelor X este cea mai potrivită pentru stabilirea structurii formelor înalt regulate, dar se dovedeşte inadecvată în studiul tacticităţii restrânse a polimerilor.

Pentru investigarea polimerilor cu ordine sterică intermediară se aplică în general spectroscopiile I.R. şi R.M.N. Prima este folosită deseori la studiul polibutadienei [21], poliizoprenului [22], polipropilenei [23], polimetacrilatului de metil [24], policlorurii de vinil [25]. Spectroscopia I.R. necesită operaţii de calibrare cu ajutorul unor probe standard.

Rezonanţa magnetică nucleară a protonului (^1H) şi a carbonului 13 (^{13}C) se dovedeşte extrem de eficientă în determinarea structurală a stereosecvenţelor, informaţiile pe care le furnizează fiind incomparabil mai abundente şi mai precise decât cele furnizate de alte metode [26-29].

Caracterizarea stereoregularităţii unui polimer necesită determinarea a trei parametri [30]: gradul de stereoregularitate, tipul stereoregularităţii şi lungimea medie a stereosecvenţelor. Pentru aceasta, R.M.N. este metoda cea mai completă deoarece ea permite stabilirea simultană a celor trei parametri, chiar în cazul polimerilor cu stereoregularitate joasă care nu pot fi caracterizaţi prin alte metode.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.3. Aplicarea R.M.N. la studiul configuraţional al polimerilor [31], [32]

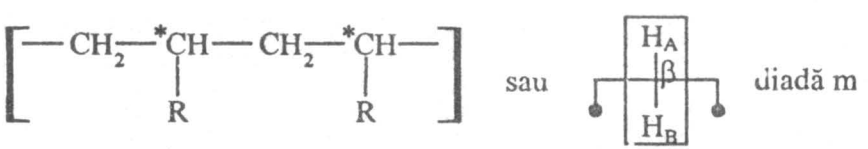
III.3.1. Rezonanţa magnetică nucleară a protonului şi a carbonului-13 [33-35]

Atât deplasările chimice δ (exprimate în părţi per milion - ppm) cât şi cuplajele spin-spin (caracterizate prin constanta de cuplaj spin-spin ${}^{n}J_{H_AH_B}$, cu n legături între nucleele cuplate H_A şi H_B) sunt sensibile la modul de învecinare moleculară a nucleului considerat şi, în consecinţă, prezenţa centrilor de asimetrie la o distanţă mai mică sau mai mare de acest nucleu poate să modifice considerabil spectrul de rezonanţă. De la primele lucrări ale lui Bovey în 1960 (PMMA, 40 MHz) [36], tehnologia aparatelor a evoluat considerabil; apariţia aparatelor de câmp intens (220 MHz, 360 MHz) a permis obţinerea de spectre de protoni de înaltă rezoluţie şi deci analize fine de stereoregularitate. Dar progresul cel mai spectaculos se datorează apariţiei aparatelor de rezonanţă pulsată care permit studierea RMN a ^{13}C [31-35].

III.3.2. Stereosensibilitatea nucleelor diferitelor stereosecvenţe

În paragraful III.2.3 au fost definite diadele, triadele, tetradele ... ca fiind steereosecvenţe formate din 2, 3, 4 ... unităţi configuraţionale, terminate la fiecare extremitate cu un centru de asimetrie.

De exemplu, într-o diadă a unui polimer vinilic:

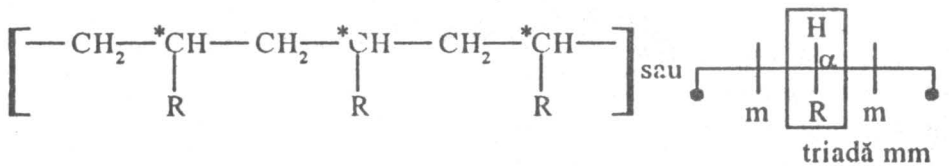


nucleele (${}^{1}H$ şi ${}^{13}C$) corespunzând grupelor β – CH_2, care nu sunt purtate de un centru de asimetrie sunt sensibile la configuraţiile celor doi centri care le încadrează. Ele sunt sensibile, de asemenea, dar într-o măsură mai mică, la centrii ante-penultimi situaţi de o parte şi de cealaltă. În funcţie de sensibilitatea

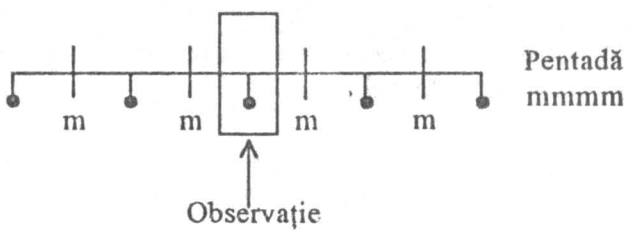
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aparatului, se vor putea pune în evidenţă un efect de diade, un efect de tetrade etc., în general un efect de stereosecvenţă cu un număr par de unităţi.

Nucleele (^1H şi ^{13}C) purtate de un centru de asimetrie sunt şi ele sensibile la configuraţiile celor doi centri adiacenţi, ceea ce presupune să se ia în consideraţie o secvenţă configuraţională formată din trei unităţi:

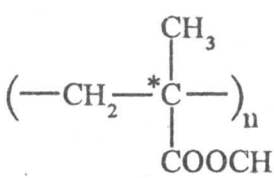


În acest caz se va observa un efect de triadă, iar dacă aparatele sunt suficient de sensibile, se vor putea pune de asemenea în evidenţă efecte de pentade, heptade etc., în general efecte de stereosecvenţe cu număr impar de unităţi:



III.3.3. Analiza configuraţională a polimerilor etilenici 1, 1 disubstituiţi

Exemplul tipic pentru aceşti polimeri îl constituie polimetacrilatul de metil:



Teoretic se aşteaptă efecte de stereosecvenţe pare (diade ...) pentru nucleele β – CH_2 şi efecte de stereosecvenţe impare (triade ...) pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nucleele purtate de centrul de asimetrie. Experimental se constată că toate nucleele (^1H sau ^{13}C) manifestă stereosensibilitate.

În fig. III.8 sunt prezentate spectrele RMN ale protonului la 500 MHz pentru polimetracrilat de metil cu predominanţă sindiotactică (a) şi izotactică (b), în soluţie în clorbenzen-d_5 la 100°C [37].

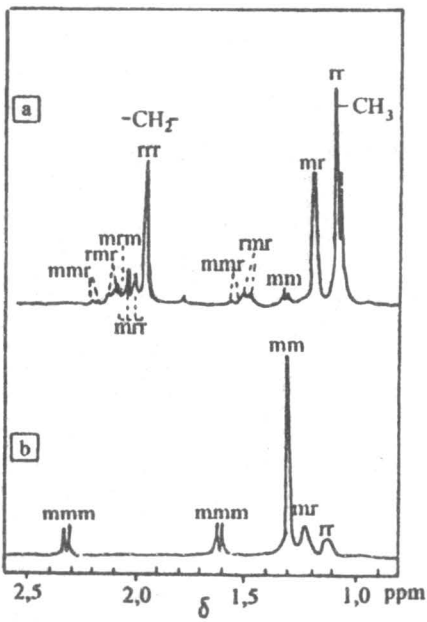
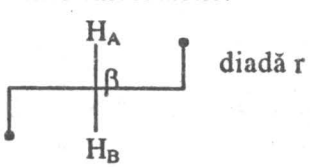


Fig. III.8. Spectrele RMN ale protonului la 500 MHz pentru polimetracrilat de metil cu predominanţă (a) sindiotactică, (b) izotactică în soluţie în clorbenzen-d_5 la 100°C [37].

Pentru a interpreta masivul de protoni metilenici ($-CH_2-$) între 1,5 şi 2,5 ppm, examinăm:

Rezonanţa protonică $\beta - CH_2$:

Polimer sindiotactic:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

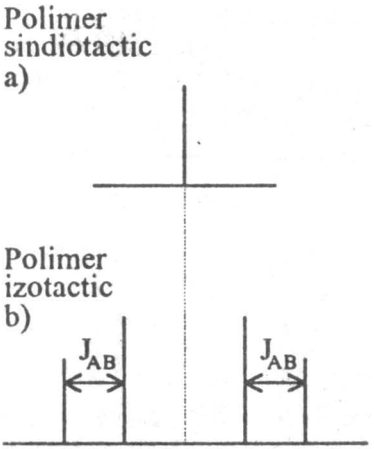
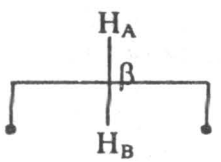


Fig. III.9

În diada racemică, cei doi protoni H_A şi H_B sunt homosterici şi echivalenţi dir. punct de vedere magnetic iar spectrul lor este un pic unic (singlet) (fig. III.9.a). Fig. III.8.a prezintă într-adevăr un pic relativ intens la 1,9 ppm.

Polimer izotactic:



diadă m

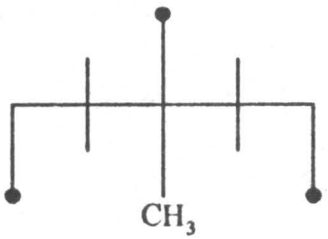
În diada mezo, protonii H_A şi H_B sunt heterosterici; ei sunt neechivalenţi magnetic, iar spectrul lor trebuie să fie constituit din doi dubleţi (cuadruplet) de constantă $^2J_{HH}$ (fig. III.9.b), ceea ce se observă într-adevăr pe fig. III.8.b.

Rezonanţa protonică a grupei $\alpha - CH_3$

Spectrul protonilor metilici ($\alpha - CH_3$) ai polimetacrilatului de metil comportă esenţial trei grupuri de picuri între 1,1 şi 1,4 ppm (fig. III.8). Ele se datoresc grupărilor α – *metil* ale următoarelor triade:

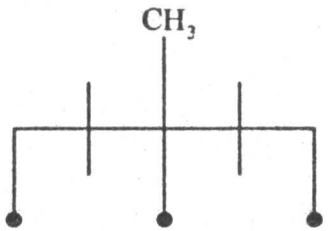
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

polimer sindiotactic



triadă rr

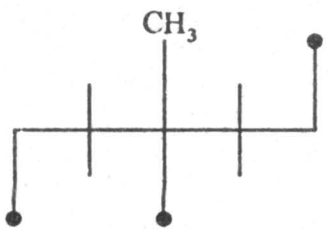
polimer izotactic



triadă mm

Protonii grupului $\alpha - CH_3$ nu pot să se cupleze, dar în cele două triade modul lor de învecinare este diferit; ei trebuie deci să rezoneze la frecvenţe diferite: $\delta_i \neq \delta_s$.

Observăm de asemenea că dacă polimerul nu este perfect stereoregulat, există şi triada heterotactică:



triadă mr

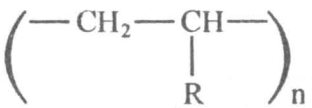
ceea ce trebuie să conducă la al treilea pic al grupei $\alpha - CH_3$.

Remarcăm în sfârşit că există în spectrul din fig. III.8 mici picuri care nu pot fi explicate cu ajutorul înlănţuirilor de tip diade şi triade. Ele provin din sensibilitatea deplasării chimice la secvenţe mai lungi. Tetradele şi în general n-adele pare se manifestă printr-o structură fină în spectrul de diade, în timp ce pentadele şi alte n-ade impare induc o structură fină în interiorul spectrului de triade.

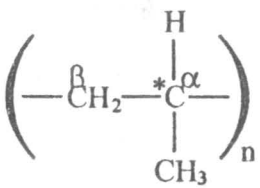
Atribuirea detaliată este dată pe fig. III.8. Practic, observarea prin R.M.N. a unei dimensiuni de secvenţe lungi se opreşte la hexade şi heptade.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.3.4. Analiza configuraţională a polimerilor vinilici

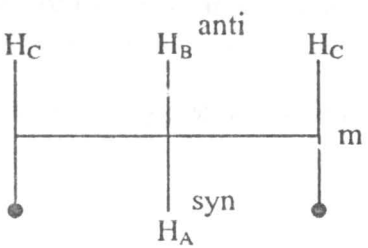


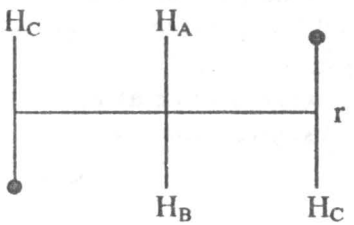
Luând ca exemplu polipropilena:



un raţionament analog cu cel din paragraful precedent prevede efecte de diadă pentru CH_2 şi efecte de triadă pentru nucleul centrului asimetric (H terţiar, C terţiar, CH_3, carbon şi protoni).

Oricare ar fi diada considerată:





protonii H_A şi H_B sunt cuplaţi cu protonii terţiari H_C şi spectrele vor fi mai complicate decât în exemplul precedent, indiferent de configuraţii.

În fig. III.10 sunt prezentate spectrele RMN ale protonului la 220 MHz pentru polipropilenă cu predominanţă izotactică (Fig. III.10.a) şi sindiotactică (Fig. III.10.b) în soluţie în o-diclorbenzen la 165°C [38].

Dacă polimerul este izotactic-m, H_A şi H_B sunt heterosterici şi vor da un spectru complex ABX_2 compus din doi multipleţi care sunt atribuiţi unul protonului anti (H_B) la 1,30 ppm şi celălalt protonului syn (H_A) la 0,95 ppm (Fig. III.10.a).

Dacă polimerul este sindiotactic-r, H_A şi H_B sunt heterosterici şi dau un triplet A_2X_2 prin cuplaj cu H_C (Fig. III.10.b).

Protonii grupului CH_3 sunt cuplaţi cu H_C şi dau un dublet, care se deplasează cu configuraţia (Fig. III.10.a şi b).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aplicarea R.M.N. a ^{13}C la 25 MHz pe probe de polipropilenă izotactică, sindiotactică şi atactică [39] conduce la o rezoluţie superioară. În spectrul carbonilor metilici ai probei atactice se pot distinge 9 din 10 pentade.

Pentru a merge mai departe în studiul secvenţelor unui polimer, este posibil să se facă RMN în două dimensiuni - deplasare chimică a protonului, deplasare chimică a carbonului 13 [40]. Aplicarea ei în cazul unei polipropilene hemiizotactice (conţinând numai motive mm şi rr) face posibilă analiza în termeni de 11-ade [41].

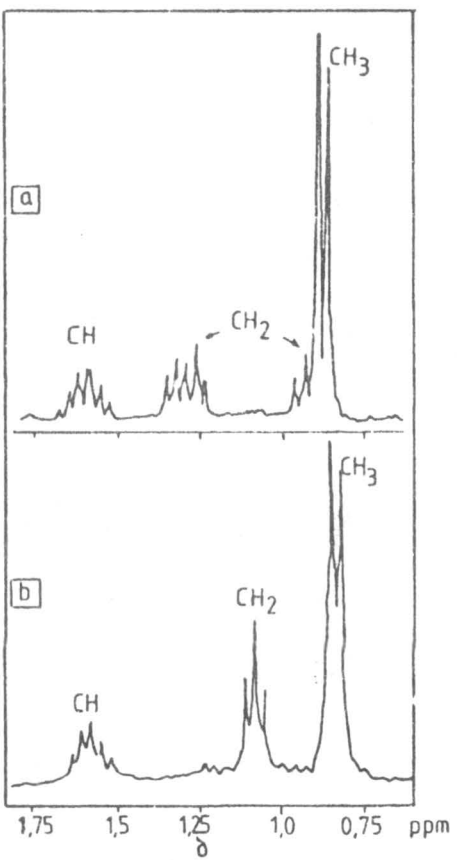


Fig. III.10. Spectrele RMN ale protonului la 220 MHz pentru polipropilenă cu predominanţă izotactică (a), sindiotactică (b) în soluţie în o-diclorbenzen la 165°C [38].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

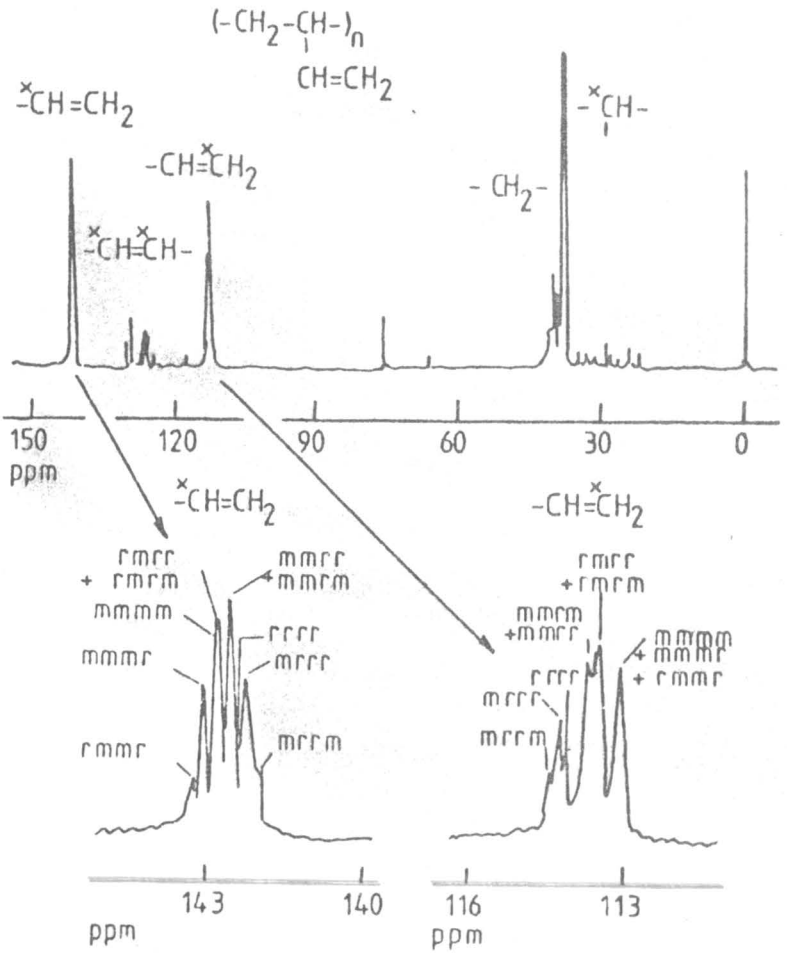


Fig. III.11. Spectrul ^{13}C (67,88 MHz) al unei polibutadiene cu predominanţă 1,2. Evidenţierea tacticităţii [42].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

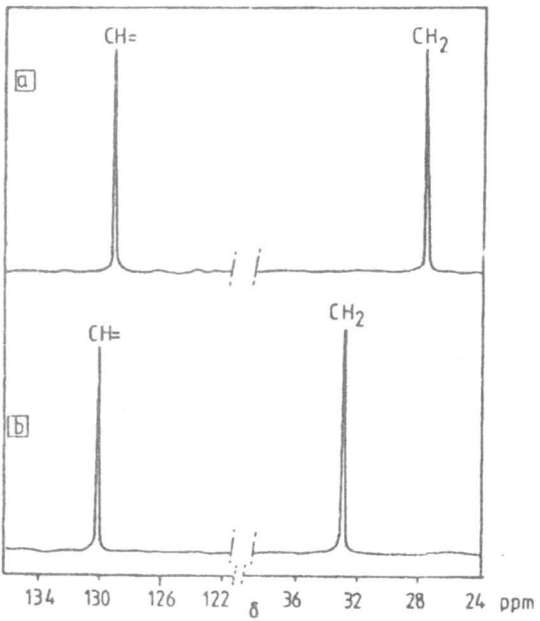


Fig. III.12. Spectrele RMN ^{13}C la 50 MHz pentru polibutadiena 1,4 cis (a) şi 1,4 trans (b) în soluţie în cloroform deuteriat la 40°C [43].

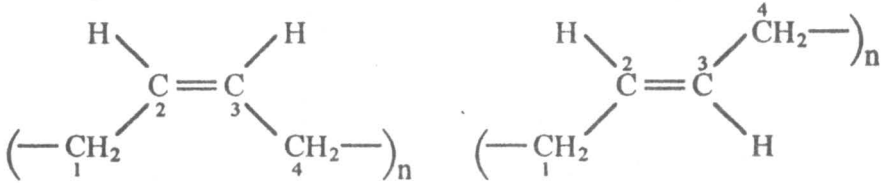
III.3.5. Analiza configuraţională a polimerilor dienici

Polimerii dienici (polibutadiena, poliizoprenul, policloroprenul) prezintă o stereoizomerie cis-trans atunci când structura este 1,4 şi o tacticitate simplă în cazul strcuturilor 1,2 sau 3,4 analoagă cu aceea observată pentru polimerii vinilici. Aceasta din urmă poate fi determinată prin rezonanţa magnetică nucleară a protonului ^{1}H şi a carbonului-13 ^{13}C, mai ales ^{13}C. În exemplul din fig. III.11, care prezintă spectrele ^{13}C pentru o polibutadienă cu predominanţă 1,2 [42] se constată efectele de triade şi pentade pe atomii C laterali.

Spectrele RMN ale ^{13}C la 50 MHz pentru polibutadienă 1,4 cis şi 1,4 trans în soluţie în cloroform deuteriat la 40°C (fig. III.12) [43] arată o sensibilitate la izomeria geometrică relativ slabă pentru atomii de carbon nesaturaţi şi mult mai puternică pentru atomii de carbon saturaţi.

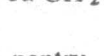
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Analiza secvenţelor stereoizomere 1,4 cis/trans (fig. III.13) este posibilă în RMN a protonului la câmp intens (300 MHz) (Fig. III.14) [44].



cis trans

Fig. III.13.

Protonii etilenici ai polibutadienei 1,4 cis şi trans sunt homosterici în ambele cazuri şi rămâne numai cuplajul spin-spin cu CH_2. În câmp intens, este pusă în evidenţă diferenţa de deplasare chimică pentru  , iar decuplarea prin iradiere de protoni $C\underline{H}_2$ face să apară singleţii corespunzători diferitelor stereosecvenţe posibile:

$$C\underline{C}C,\ T\underline{C}C,\ T\underline{C}T$$
$$T\underline{T}T,\ T\underline{T}C,\ C\underline{T}C$$

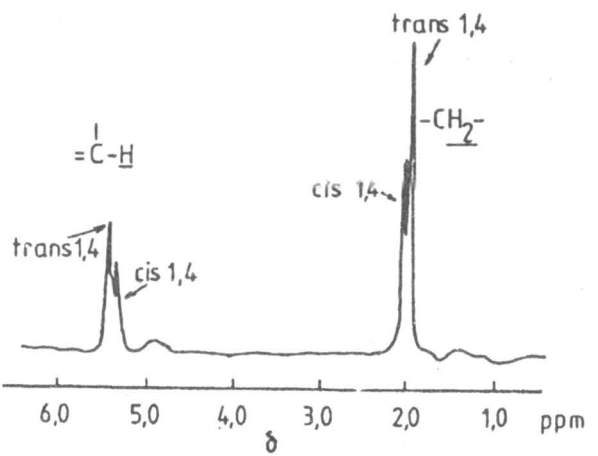


Fig. III.14. Spectrul ^1H (300 MHz) al unei polibutadiene anionice (BuLi/mediu neoplar). Soluţie în o-diclorbenzen la 100°C [44].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dozarea acestor secvenţe este teoretic posibilă pe baza spectrului înregistrat (fig. III.15).

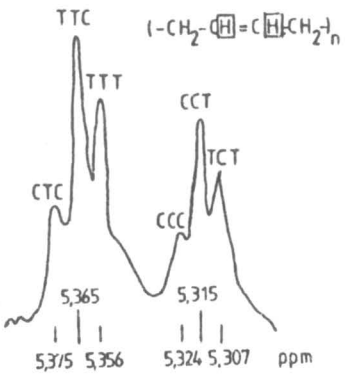


Fig. III.15 (conform fig. III.14). Evidenţierea secvenţelor configuraţionale pentru —$\underline{C}$H═, cu decuplarea simultană de protonii $C\underline{H}_2$.

RMN a ^{13}C furnizează mult mai ample informaţii. Un singur spectru permite să se pună simultan în evidenţă:

- înlănţuirile cis şi trans 1-4 (C,T);
- înlănţuirile vinilice 1-2 (V);
- secvenţele stereoregulate asociate (CC, CT, CCV, VCV etc.) şi distribuţia lor;
- tacticitatea secvenţelor vinilice 1-2.

Spectrele din fig. III.11 şi fig. III.16 [29] realizate la un câmp de 67,88 MHz evidenţiază posibilităţile remarcabile ale metodei RMN (^{13}C) pentru determinarea stereosecvenţelor şi a distribuţiei lor. În tabelul III.1 sunt prezentate rezonanţele atomilor de carbon nesaturaţi ai diferitelor secvenţe configuraţionale, corespunzătoare spectrului din fig. III.16 [29].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

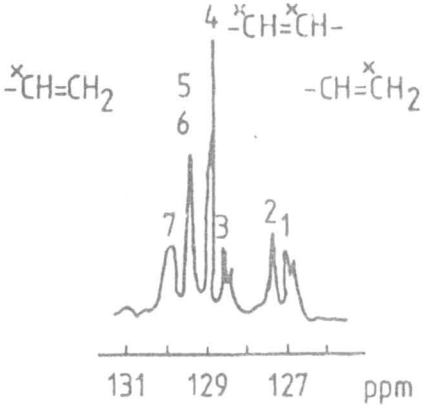


Fig. III.16 Spectrul ^{13}C al unei polibutadiene echibinare 1,4 cis/1,2 [29].

Tabelul III.1.

Rezonanţele atomilor de carbon nesaturaţi ai diferitelor secvenţe configuraţionale, corespunzătoare spectrului ^{13}C al unei polibutadiene echibinare 1,4 cis/1,2 (fig. III.16) [29].

Semnalul	Atomul de carbon	Secvenţa	Deplasarea chimică (ppm)
1	—*C = C—	-v/c/-v	126,89 127,00
2		-v/c/c	127,31
3		c/c/-v	128,49 128,60
4	—*C=*C—	c/c/c	128,91
5	—C=*C—	c/c/-v	129,39
6		-v/c/c	
7		-v/c/-v	129,88

RMN în soluţie este o tehnică de elecţie pentru studiul tacticităţii polimerilor. Este important de remarcat că numeroase spectre sunt realizate cu spectrometre de câmp intens (frecvenţa de rezonanţă a protonului de ordinul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

350-500 MHz). În cazul studiului configuraţional al lanţurilor polimere, folosirea de câmpuri magnetice intense este însoţită concomitent de o mai bună rezoluţie şi de o simplificare a spectrelor, permiţând astfel observarea şi atribuirea de secvenţe din ce în ce mai lungi. De asemenea, pentru ameliorarea rezoluţiei, spectrele sunt realizate la temperaturi cât mai ridicate, atât cât permite alegerea solventului şi stabilitatea dizolvatului. Remarcăm, în sfârşit, că RMN nu se limitează doar la identificare, ea permiţând şi dozarea fiecărei specii prezente în soluţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. F. Danusso, G. Tiegi, T. Ricco, Polymer, 20, 805 (1979).
2. M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, M. Mark, J. Polym. Sci., 56, 153 (1962).
3. I. Petrea, L. M. Ionescu, Fizica elastomerilor. Reologie, E. D. P., Bucureşti (1981).
4. Hung Yu Chen, Anal. Chem., 34, 1134 (1962).
5. R. Castelli, Mat. Plast. Elast. 1088 (1963).
6. G. Natta, Atti. Acad. Nazl. Lincei Memorie (8), 4, 61 (1955).
7. G. Natta, J. Polym. Sci., 16, 143 (1955).
8. K. Ziegler, Pat. Belg. 533362 (1954).
9. G. Natta, J. Polym. Sci., 34, 21 (1959).
10. G. Natta, P. Corradini, Angew. Chem., 68, 393 (1956).
11. F. Eirich H. Mark, J. Colloid. Sci., 11, 748 (1956).
12. J. Stille, Chem. Reviews, 58, 541 (1958).
13. B. D. Coleman, J. Polym. Sci., 31, 155 (1958).
14. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Brev. Brit. Nr. 810023 (1954).
15. G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan, Makromol. Chem., 55, 139 (1962).
16. G. Natta, Makromol. Chem., 35, 94 (1959).
17. Y. Hirokawa, T. Higashimura, K. Matsuzaki, T. Uryu, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 1473 (1979).
18. L. M. Constantinescu, Structura polimerilor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1989).
19. L. M. Ionescu, Thèse, Université de Strasbourg (1976).
20. L. M. Ionescu, St. Cerc. Fiz., T.31, 5, 459 (1979).
21. R. Zbinder., I. R. Spectroscopy of High Polymers, Academic Press, New York (1964).
22. W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polym Sci., 10, 353 (1953).
23. J. C. Woodbrey, J. Polym. Sci, (C), 8, 113 (1963).
24. W. F. Goode, J. Polym. Sci., 46, 317 (1960).
25. H. Germar, Makromol. Chem., 60, 106, (1963).
26. F. A. Bovey, Polymer Conformation and Configuration, Academic Press, New York (1969).
27. F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, Ch.3, Academic Press, New York (1972).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

28. A. Zambelli, F. A. Bovey, Macromolecules, 6, 925 (1973).
29. K. F. Elgert, Polymer, 15, 612 (1974).
30. A. D. Jenkins, Polymer Science. A. Materials Science Handbook, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1972).
31. M. L. Martin, J. J. Dulpuech, G. J. Martin, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, London (1980).
32. F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, second edition, Academic Press, San Diego (1987).
33. R. J. Abraham, P. Loftus, Proton and ^{13}C NMR Spectroscopy. An Integrated Approach, Heyden, London (1978).
34. Proton and Carbon NMR Spectra of Plymers, vol.1, Q. T. Pham, R. Pétiaud, SCM, Paris (1980), vol.2, Q. T. Pham, R. Pétiaud, H. Waton, Wiley, New York (1983), vol.3, Q. T. Pham, R. Pétiaud, M. F. Llauro, H. Waton, Wiley, New York (1984).
35. F. Laupretre, RMN en solution. Principes et applications à l'étude de la structure chimique des polymèrs, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol.8, GFP (1990).
36. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polym. Sci., 44, 173 (1960).
37. F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch, S. A. Kozlovski, Macromolecules, 18, 1418 (1985).
38. R. C. Ferguson, Trans. N. Y. Acad. Sci., 29, 495 (1967).
39. A. Zambelli, D. E. Dorman, A. J. R. Brewster, F. A. Bovey, Macromolecules, 6, 925 (1973).
40. A. Bax, Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, Delft University Press and D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1982).
41. A. De Marco, P. Pozzani, G. Di Silvestro, M. Farina, Macromolecules, 22, 2154 (1989).
42. K. F. Elgert, Makromol. Chem., 175, 1955 (1974).
43. F. C. Schilling, Spectre publicate in [32].
44. M. Morton, J. Polym. Sci. (B), 11, 449 şi 453 (1973).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

STRUCTURA COPOLIMERILOR

IV.I. Definiţii, clasificare, proprietăţi particulare ale copolimerilor

Compuşii macromoleculari obţinuţi prin procesul de polimerizare mixtă a doi sau mai mulţi monomeri diferiţi (copolimerizare) se numesc *copolimeri*.

În general, copolimerii prezintă proprietăţi noi, cu totul diferite de cele ale fiecărui homopolimer de origine şi chiar de cele ale amestecului acestora.

Copolimerizarea reprezintă una dintre metodele cu potenţialul cel mai ridicat de realizare a unor sisteme polimere cu însuşiri prestabilite şi în acelaşi timp, ea extinde domeniul de utilizare a unor monomeri care, în alte condiţii, ar avea o valoare limitată. Astfel, în acest din urmă caz, pot fi menţionaţi anhidrida maleică şi stilbenul care, în mod obişnuit, aproape că nu dau polimeri, pe când prin copolimerizare, formează produşi cu structură şi proprietăţi interesante din punct de vedere aplicativ.

Potrivit clasificărilor în vigoare, *după structura lanţului macromolecular*, copolimerii se împart în *statistici*, *alternaţi*, *bloc şi grefaţi*, încorporând, de regulă, doi monomeri diferiţi. Progresiv, reprezentările teoretice asupra copolimerizării binare au fost extinse şi asupra sistemelor cu trei sau mai multe componente, deşi acestea din urmă sunt mai greu de realizat în practică. În exemplele următoare ne vom limita la doi monomeri diferiţi, notaţi cu A şi B.

Copolimerii statistici, cu reprezentarea schematică:

$$A - B - A - A - B - A - A - A - B - B -$$

sunt copolimeri în care înlănţuirea motivelor monomere A şi B se face la întâmplare.

Un caz particular interesant îl constituie *copolimerii azeotropi*, a căror compoziţie medie este constantă în timp, ea fiind aceeaşi, în orice moment al copolimerizării, cu cea a amestecului de monomeri.

Copolimerii alternaţi cărora le corespunde următoarea reprezentare schematică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A - B - A - B - A - B - A - B -$$

sunt copolimeri în care motivele A şi B se succed în mod regulat.

Copolimerii bloc sau *bloc-copolimerii*:

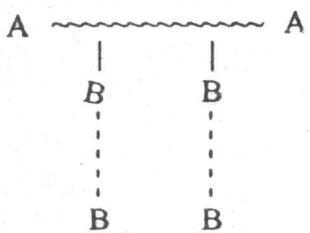
$$A \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot A - B \sim\sim\sim\sim\sim\sim B$$

sau

$$B \sim\sim\sim\sim\sim\sim B - A \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot A - B \sim\sim\sim\sim\sim\sim B$$

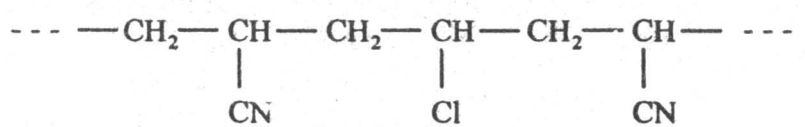
Aceşti copolimeri, numiţi şi *copolimeri secvenţaţi*, sunt formaţi prin înlănţuirea de *blocuri* sau *secvenţe* poli A şi poli B; ei pot fi de tipul dibloc, tribloc sau multibloc.

Copolimerii grefaţi, în care pe un lanţ format dintr-un singur tip de monomeri, poli A, sunt grefate lanţuri ale unui al doilea tip de monomeri, poli B, conform schemei:



Scopul copolimerizării îl constituie obţinerea de copolimeri cu un ansamblu de proprietăţi necesare unor importante utilizări practice. De exemplu, prin copolimerizarea alchenelor cu dialchenele se pot obţine copolimeri spaţiali - materiale insolubile şi infuzibile, cu duritate şi stabilitate termică foarte ridicate. Tot prin copolimerizare se poate realiza scăderea temperaturii de vitrifiere, creşterea flexibilităţii şi a elasticităţii materialului.

Copolimerul acrilonitrilului cu clorura de vinil:



este uşor solubil în acetonă, în timp ce poliacrilonitrilul şi policlorura de vinil sunt solubili numai în solvenţi cu temperatură de fierbere înaltă sau în solvenţi greu accesibili.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Firele de poliacrilonitril se aseamănă în anumite privinţe cu lâna, însă se colorează foarte greu. Prin copolimerizarea acrilonitrilului cu aminele, de exemplu cu vinilpiridina, se obţine un copolimer care are o afinitate mult mai mare faţă de coloranţi.

Efectul copolimerizării este similar cu cel al plastifierii, prin acest proces obţinându-se aceleaşi rezultate ca şi prin adăugarea de plastifianţi la polimerii respectivi puri. De exemplu, copolimerizarea clorurii de vinil cu esteri acrilici are ca rezultat modificarea proprietăţilor dielecrice ale polimerului, întocmai ca şi în cazul plastifierii policlorurii de vinil cu tricrezilfosfat.

Copolimerizarea poate fi considerată, aşadar, ca un caz particular al procesului de plastifiere. Plastifierea realizată prin copolimerizare poartă numele de *plastifiere internă*, deoarece ea se produce prin schimbarea structurii interne a catenelor. Amintim că plastifierea obişnuită (externă) se relizează prin introducerea în polimer a unor substanţe străine, independente de polimer, numite plastifianţi. Efectele obţinute prin copolimerizare sunt net superioare celor obţinute prin plastifiere externă, întrucât, după un anumit timp, plastifiantul se volatilizează şi efectul său dispare, în timp ce efectele plastifierii interne (copolimerizare) au un caracter permanent.

Rezultă că scopul principal al copolimerizării este realizarea unei plastifieri permanente care conduce la scăderea temperaturii de vitrifiere, creşterea flexibilităţii şi elasticităţii materialelor polimere, obţinerea unor produşi cu o stabilitate termică deosebită.

Din aceste motive copolimerizarea se utilizează foarte mult în industria cauciucurilor sintetice. Prin copolimerizarea butadienei cu acrilonitrilul se obţine cauciucul butadien-nitrilic, cu o rezistenţă foarte bună la ulei şi la benzină.

Cauciucurile butadien-stirenice, rezultate din copolimerizarea butadienei cu stirenul, sunt materiale termoelastoplastice care prezintă calităţi excelente de elasticitate, flexibilitate şi rezistenţă până la -50°C, fără a comporta vulcanizare.

Prin copolimerizarea izobutilenei cu mici cantităţi de butadienă sau de izopren se obţine cauciucul butilic care se caracterizează printr-o remarcabilă impermeabilitate la gaze, însuşire care explică imprtanţa sa practică.

Un caz particular îl reprezintă copolimerii bisecvenţaţi polistiren-poliizopren (PS-PI) [1], [2]. Având o secvenţă sticloasă (PS), şi alta de tip cauciuc (PI), aceşti copolimeri prezintă interesante proprietăţi de elastomer, fizic vulcanizat şi mulabil la cald. Domeniile constituite de secvenţele sticloase joacă rolul nodulilor clasici de vulcanizare; dacă se operează la temperatură superioară temperaturii de vitrifiere, aceşti noduli se înmoaie, făcând astfel posibilă mularea produsului în formele cele mai variate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În plus, organizarea spontană a acestor sisteme în edificii mezomorfe permite obţinerea de proprietăţi fizice şi tehnice noi, atât prin combinarea proprietăţilor fiecăreia dintre secvenţe, cât şi datorită caracterului "cristalin" anizotrop al amestecului.

Copolimerii prezintă, de asemenea, o importanţă deosebită pentru polimerii de origine naturală, mai ales în cazul polizaharidelor şi proteinelor ale căror proprietăţi depind de modul de înlănţuire a secvenţelor de zaharuri sau de aminoacizi [3].

IV.2. Structura şi proprietăţile caracteristice ale copolimerilor

Copolimerii statistici, alternaţi, secvenţaţi şi grefaţi prezintă structuri caracteristice şi un ansamblu de proprietăţi particulare. Menţionăm că, din acest punct de vedere, există diferenţe fundamentale între copolimerii statistici şi copolimerii secvenţaţi sau cei grefaţi. De asemenea, structura şi proprietăţile acestora diferă după cum ei se află în soluţie sau în stare solidă.

IV.2.1. Structura şi proprietăţile copolimerilor în soluţie

În soluţie, copolimerii secvenţaţi şi copolimerii grefaţi se prezintă, în funcţie de concentraţie:

a) sub formă de *dispersie moleculară* la concentraţii mici şi

b) sub formă de *dispersie micelară* la concentraţii care depăşesc concentraţia micelară critică.

Într-o dispersie moleculară ghemele macromoleculare pot adopta o conformaţie de tip gaussian (similară cu aceea a unui homopolimer) (fig. IV. 1a) sau o conformaţie de tip segregat (fiecare dintre secvenţe ocupând domenii distincte în spaţiu) (fig. IV. 1b), în funcţie de parametrii de interacţie dintre cele două secvenţe poli A şi poli B.

Problema conformaţiei copolimerilor secvenţaţi şi grefaţi în soluţii diluate a fost discutată pe baza rezultatelor experimentale obţinute atât prin tehnici clasice (vâscozimetrie, difuzia luminii) [4-6], cât şi prin difuzia elastică a neutronilor la unghiuri mici [7], [8].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

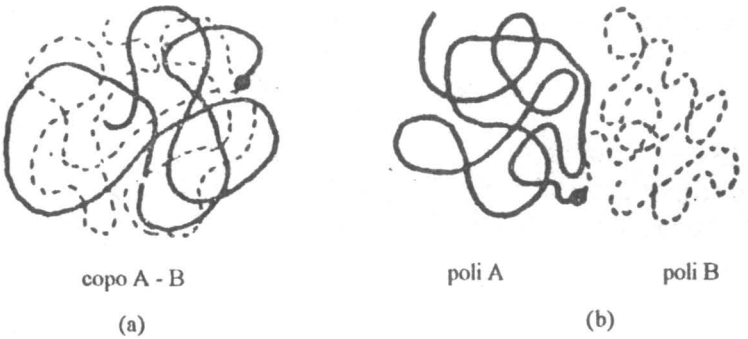


Fig. IV.1. Conformaţii ale copolimerilor secvenţaţi şi grefaţi în soluţii diluate: a) conformaţie de tip gaussian; b) conformaţie de tip segregat.

Fenomenul de micelizare, tipic pentru copolimerii bloc şi copolimerii grefaţi [9], [10], este reprezentat schematic în figura IV. 2.

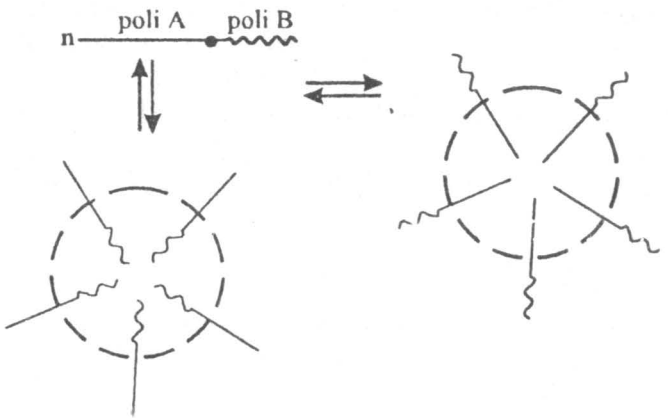


Fig. IV.2. Reprezentarea schematică a fenomenului de micelizare.

Tipul de micelă depinde esenţial de natura solventului, miezul micelei fiind format din secvenţele cel mai puţin solubile în solventul considerat [3].

Astfel, pentru un copolimer secvenţat poli (stiren-s-oxietilenă), format dintr-o secvenţă hidrofilă-polioxietilenă şi o secvenţă hidrofobă-polistiren, vor exista:

- în *mediu apos*, micele prezentând o parte centrală de polistiren precipitat
- în *toluen*, micele cu structură inversată, adică formate dintr-o parte centrală de polioxietilenă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Masa moleculară a acestor micele şi numărul lor de asociere (numărul de lanţuri elementare de copolimer pe micelă) depind de masa moleculară a copolimerului, de structura (două, trei secvenţe etc.) şi de compoziţia sa.

Fenomenul de micelizare, care nu se manifestă nici în copolimerii statistici, nici în cei alternaţi, arată *analogia pe care o prezintă copolimerii secvenţaţi şi cei grefaţi cu substanţele tensioactive.*

Acesată analogie este evidenţiată pregnant de *comportarea copolimerilor respectivi în prezenţa a două lichide nemiscibile.*

Se consideră astfel două lichide nemiscibile a şi b în prezenţa unui copolimer secvenţat (sau a unui copolimer grefat)

$$poli\ A - s - B$$

în care secvenţa poli A este solubilă selectiv în lichidul a, iar secvenţa poli B - solubilă selectiv în lichidul b. Pentru un astfel de sistem, copolimerul joacă rolul de *emulgator*, putând astfel să se obţină:

- emulsii a/b (lichid a dispersat sub formă de picături fine în lichidul b, care formează faza continuă);
- emulsii b/a (lichid b dispersat într-o fază continuă a).

De exemplu, pentru un sistem de tip apă/ulei, cum este sistemul apă/toluen se poate folosi ca emulgator un copolimer secvenţat format dintr-o secvenţă hidrofilă (polioxietilenă) şi o secvenţă hidrofobă (polistiren). În funcţie de proporţiile respective apă-toluen, precum şi de concentraţia şi de caracteristicile moleculare ale copolimerului (compoziţie, masă moleculară, structură) se pot obţine, la fel ca şi în cazul substanţelor tensioactive clasice (săpunurile), fie emulsii apă-toluen, fie toluen-apă.

Totuşi, spre deosebire de săpunurile clasice, copolimerii secvenţaţi şi copolimerii grefaţi prezintă avantajul că ei pot forma şi *emulsii de tip ulei în ulei.*

Poate fi meţionat astfel sistemul acetonitril-ciclohexan de solvenţi nemiscibili în prezenţa copolimerului

poli(stiren - s - metacrilat de metil)

în care acetonitrilul este un solvent selectiv al secvenţei de polimetacrilat de metil, iar ciclohexanul un solvent selectiv al secvenţei polistiren (la 30-35°C, în funcţie de masa moleculară a secvenţei de polistiren).

La fel se petrec lucrurile în cazul sistemului dimetilformamidă - hexan în prezenţa copolimerului poli(stiren-s-izopren).

Extinderea acestui principiu a făcut posibilă obţinerea de *emulsii polimere.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se consideră, de exemplu, doi polimeri incompatibili poli A şi poli B într-un solvent comun *S*. Din cauza incompatibilităţii celor doi polimeri, sistemul se separă în două faze:

- o fază bogată în poli A (în prezenţa solventului S);
- o fază bogată în poli B (în prezenţa solventului S).

Prin adăugarea unui copolimer secvenţat, copo A-B, se poate emulsiona faza poli A+S în faza poli B+S sau invers.

În figura IV.3 sunt reprezentate schematic astfel de "emulsii polimere".

Emulsiile polimere pot fi de tip:

- "emulsii polimere ulei-ulei"
- "emulsii polimere apă-apă"

Ca exemple tipice de "emulsii polimere ulei-ulei" pot fi citate sistemele:

polistiren-polibutadienă-benzen
polistiren-polibutadienă-stiren

în prezenţa copolimerilor secvenţaţi sau grefaţi

poli(stiren-butadienă).

Dintre sistemele care conduc la "emulsii polimere apă-apă" menţionăm sistemul:

polioxietilenă-poliacrilamidă-apă

în prezenţa copolimerului grefat corespunzător

poli(oxietilenă-g-acrilamidă).

Remarcăm, în sfârşit, că numai copolimerii secvenţaţi şi cei grefaţi (nu însă şi copolimerii statistici sau alternaţi) permit realizarea de emulsii ulei-ulei sau de "emulsii polimere ulei-ulei sau apă-apă".

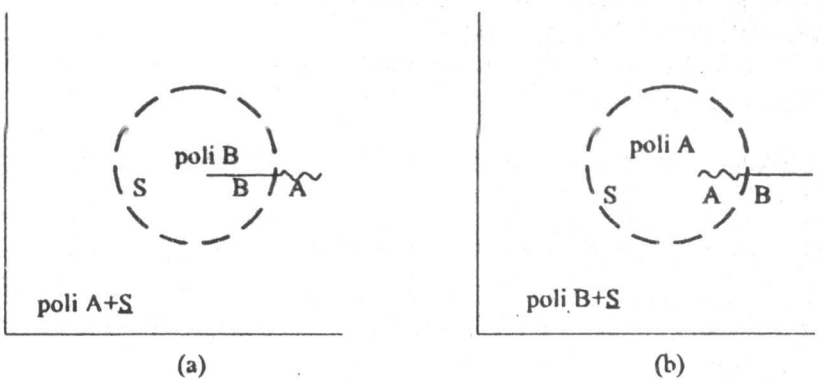


Fig. IV.3. Reprezentarea schematică a "emulsiilor polimere": a) emulsia fazei poli B+S în faza poli A+S; b) emulsia fazei poli A+S în faza poli B+S.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2.2. Structura şi proprietăţile copolimerilor în stare solidă

Copolimerii statistici şi copolimerii alternaţi conduc, în cazul polimerilor amorfi, la un *sistem cu o singură fază*, a cărui temperatură de vitrifiere T_v este cuprinsă între cele două temperaturi de vitrifiere caracteristice homopolimerilor corespunzători poli A şi poli B.

Spre deosebire de aceştia, cooplimerii secvenţaţi şi cei grefaţi copo A-B, în care A şi B sunt secvenţe necristalizabile, formează *sisteme bifazice* din cauza incompatibilităţii care există în general între diferitele secvenţe ale copolimerului. În acest caz se înregistrează două temperaturi de vitrifiere care corespund practic temperaturilor respective de vitrifiere ale homopolimerilor poli A şi poli B.

O caracteristică importantă a copolimerilor bloc o constituie faptul că ei se pot organiza în microdomenii, dând naştere la faze mezomorfe.

IV.2.2.1. Organizarea şi probleme structurale ale copolimerilor secvenţaţi

Aceste probleme privesc organizarea la scară moleculară şi structura copolimerilor secvenţaţi. Pentru simplificare, se va considera cazul copolimerilor "model", a căror moleculă este compusă dintr-un număr mic (2-3) de secvenţe monodisperse, de natură chimică şi de lungime perfect definite.

IV.2.2.2. Incompatibilitate şi segregare

Caracteristica esenţială a copolimerilor secvenţaţi o constituie faptul că secvenţele lor, diferite din punct de vedere chimic, deci incompatibile, se resping şi se separă în mod spontan, pentru a forma în spaţiu microdomenii distincte. Reunite totuşi în aceeaşi moleculă prin legături covalente, acestea nu conduc la o separare adevărată cu apariţia de faze macroscopice, ci există în imediată vecinătate unele în raport cu altele, dispunându-se de o parte şi de alta a interfeţelor care delimitează microdomeniile de segregare. Acestea din urmă, având deci dimensiuni comparabile cu cele ale lanţurilor macromoleculare, asigură o anumită omogenitate macroscopică a sistemului.

Copolimerii secvenţaţi au o comportare asemănătoare săpunurilor [11]. (Molecula săpunurilor este constituită din două părţi având proprietăţi fizico-chimice foarte diferite şi se organizează într-o structură uşor modificabilă prin adăugarea de apă sau a unui solvent oarecare). La fel ca şi în cazul săpunurilor, segregarea copolimerilor secvenţaţi determină apariţia de interfeţe la scară moleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2.2.3. Organizarea copolimerilor secvenţaţi

Segregarea este, desigur, proprietatea cea mai importantă a copolimerilor secvenţaţi, ea fiind expresia cea mai simplă a constituţiei chimice particulare a acestui tip de materiale şi, în acelaşi timp, consecinţa imediată a incompatibilităţii fundamentale a constituienţilor lor. În acelaşi timp, ea este responsabilă de comportarea lor specifică, de originalitatea ca şi de utilitatea lor în domeniul aplicaţiilor tehnice.

Segregarea este însoţită de obicei de o altă proprietate caracteristică, şi anume, de *tendinţa de organizare a copolimerilor secvenţaţi*. Microdomeniile sunt dispuse regulat şi periodic în spaţiu, dând naştere la acelaşi tip de cristale lichide ca şi cele întâlnite la amestecurile binare săpun-apă [12],[13].

Organizarea copolimerilor secvenţaţi este descrisă de trei tipuri de reţele cristaline:

a) tipul unidimensional care constă dintr-un sistem de puncte echidistante situate pe o dreaptă,

b) reţeaua bidimensională hexagonală,

c) reţeaua cubică clasică tridimensională.

Aceste reţele corespund unor *structuri bine definite*:

a) prima este structura lamelară;

b) cea de a doua constă dintr-un sistem de cilindri de lungime nedefinită, asamblaţi într-o reţea bidimensională hexagonală;

c) cel de al treilea tip de structură corespunde unui sistem de sfere asamblate într-o reţea cubică.

Structurile adoptate de copolimerii secvenţaţi în stare organizată au fost puse în evidenţă prin difracţia de raze X la unghiuri Bragg mici [14-16]; ele au fost regăsite şi confirmate prin numeroase studii efectuate mai ales prin microscopie electronică [17].

Difracţia de raze X la unghiuri mici dă informaţii cu privire la simetria şi la modul de asamblare a elementelor structurale; ea permite, de asemenea, să se calculeze distanţele care separă aceste elemente, dimensiunile lor şi, mai ales, dă posibilitatea să se evalueze densitatea de împachetare a lanţurilor macromoleculare la interfaţa microdomeniilor.

IV.2.2.4. Descrierea structurilor copolimerilor secvenţaţi

Structura lamelară constituie un exemplu tipic de cristal lichid smectic [18, 19]. Ea corespunde unei asamblări de foiţe paralele şi echidistante, constituite din câte două straturi distincte şi suprapuse, fiecare conţinând un singur tip de secvenţe [14] (figura IV.4).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

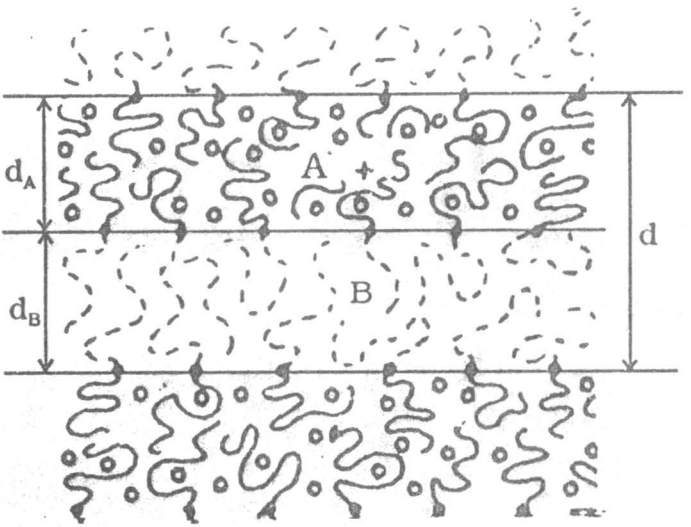


Fig. IV.4. Reprezentarea schematică a structurii lamelare: ambele secvenţe au o structură dezordonată, iar solventul S este localizat în microdomeniile care conţin secvenţele A (cerculeţele reprezintă moleculele solventului S, eventual prezent în sistem).

În interiorul microdomeniilor, secvenţele se bucură de o mare libertate. Aici ele îşi păstrează în mare măsură individualitatea şi îşi conservă proprietăţile intrinseci [20]. Astfel, în funcţie de natura lor şi de condiţiile experimentale, ambele secvenţe pot să păstreze o conformaţie dezordonată (fig. IV.4), sau pot să cristalizeze; există şi situaţii în care o secvenţă cristalizează în timp ce cealaltă rămâne în stare lichidă (fig. IV.5). Această libertate se regăseşte de asemenea în cazul în care secvenţele sunt "amorfe" şi când ele prezintă, în funcţie de temperatură, proprietăţi ale stării sticloase sau proprietăţi de elastomer.

Atunci când în sistem sunt prezenţi şi *solvenţi*, aceştia se localizează, în funcţie de afinitatea lor pentru cele două secvenţe, fie în straturile A, fie în straturile B, fie eventual, în ambele secvenţe A şi B, cu un *coeficient de partaj* p_A (reprezentând fracţia de solvent localizat în straturile A).

Examinându-se evoluţia parametrilor structurali în funcţie de afinitatea unor solvenţi diferiţi în raport cu una sau alta din secvenţe, s-a arătat că gonflarea edificiului lamelar se face esenţial în sensul grosimii lamelelor atunci când solventul este net preferenţial pentru una din secvenţe şi paralel cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interfeţele în cazul în care solventul se localizează în mod egal în toate microdomeniile [21].

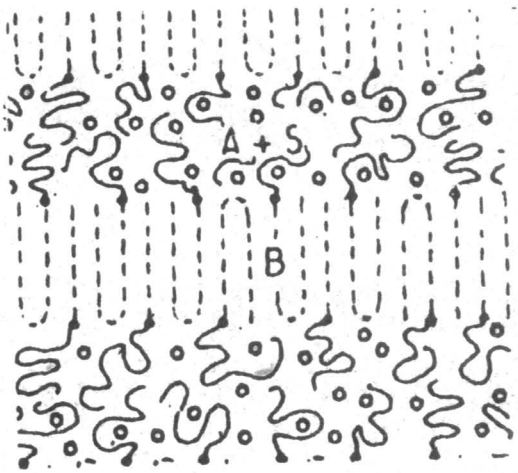


Fig. IV.5. Reprezentarea schematică a structurii lamelare: secvenţele B sunt cristalizate, iar solventul S (reprezentat prin cerculeţe) este localizat în microdomeniile care conţin secvenţele A.

Prin difracţia razelor X se poate determina direct grosimea totală $d = d_A + d_B$ a două straturi suprapuse formând o lamelă (fig. IV.4), care se situează tipic într-un domeniu de valori cuprinse între 100 şi 1000Å [19,21].

Difracţia razelor X permite, de asemenea, să se calculeze grosimile respective d_A şi d_B ale celor două straturi care alcătuiesc o lamelă şi, cu ajutorul acestora, un alt parametru - suprafaţa moleculară specifică S, utilizată curent pentru a descrie conformaţia lanţurilor macromoleculare la interfaţa microdomeniilor de segregare [14]. Acest parametru reprezintă suprafaţa medie ocupată de o macromoleculă la nivelul interfeţei: cu cât S este mai mare, cu atât lanţurile macromoleculare sunt mai întinse paralel cu interfeţele şi, invers, cu cât S este mai mică, cu atât extinderea secvenţelor în sensul grosimii lamelelor este mai importantă.

Pentru efectuarea unui asemenea calcul, este necesar să se cunoască următorii parametri:

- compoziţia chimică x_A a copolimerului (fracţia de masă a secvenţelor A);
- masa moleculară medie numerică M_A a secvenţelor A;
- volumele specifice $\bar{v}_A$, $\bar{v}_B$ şi $\bar{v}_S$ ale componenţilor A, B şi respectiv al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solventului;

- fracţia de masă a solventului în sistem c şi coeficientul de partaj p_A.

Admiţând ipoteza aditivităţii volumelor specifice parţiale ale entităţilor prezente în sistem, pe baza unor consideraţii geometrice simple, se pot calcula grosimile respective d_A şi d_B ale straturilor [14], [22]:

$$d_A = d\left[1 + \frac{c\,(1 - x_A)\,\bar{v}_B + (1 - c)\,(1 - p_A)\,\bar{v}_S}{c\,x_A\bar{v}_A + (1 - c)\,p_A\,\bar{v}_S}\right]^{-1} \quad \text{(IV.1)}$$

$$d_B = d - d_A \quad \text{(IV.2)}$$

şi suprafaţa moleculară specifică:

$$S = \frac{2M_A\overline{v_A}}{N_A d}\left[1 + \frac{1 - x_A}{x_A}\,\frac{\overline{v_B}}{\overline{v_A}} + \frac{1 - c}{c}\,\frac{\overline{v_S}}{\overline{v_A}}\,\frac{1}{x_A}\right] \quad \text{(IV.3)}$$

unde N_A este numărul lui Avogadro.

Structura în cilindri constă dintr-un sistem de microdomenii cilindrice care conţin un tip de secvenţe, inseraţi în matricea continuă formată din celălalt tip de secvenţe, orientaţi paralel unii în raport cu alţii şi asamblaţi după o reţea bidimensională hexagonală [23] (fig. IV.6). Din cauza incompatibilităţii lor, secvenţele se localizează unele în interiorul, altele în exteriorul cilindrilor.

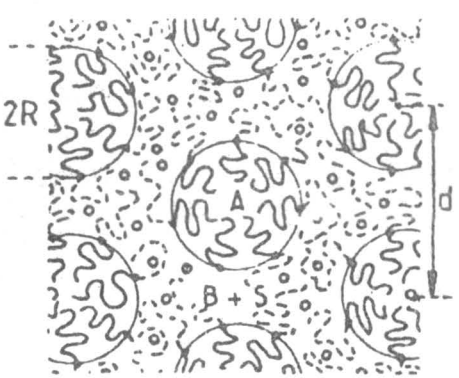


Fig. IV.6. Reprezentarea schematică a structurii în cilindri directă: solventul S reprezentat prin cerculeţe este localizat în spaţiul dintre cilindri.

În prezenţa unui solvent selectiv sau chiar preferenţial al unui singur tip de secvenţe, se disting de obicei două cazuri: cel al *structurii directe* şi cel al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

structurii inversate. În primul caz, solventul este localizat în principal în spaţiul dintre cilindri, printre secvenţele pe care le dizolvă mai bine (figura IV.6), în timp ce în al doilea caz, el se concentrează în interiorul cilindrilor (fig. IV.7).

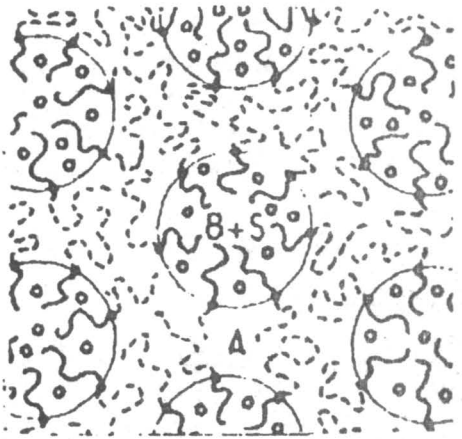


Fig. IV.7. Reprezentarea schematică a structurii în cilindri inversată: solventul S (reprezentat prin cerculeţe) este localizat în interiorul cilindrilor.

În cazul acestei structuri, pe lângă distanţa d dintre axele a doi cilindri vecini (fig. IV.6), obţinută direct pri difracţia razelor X, se mai pot calcula încă doi parametri caracteristici structurii, şi anume raza R a cilindrilor şi suprafaţa specifică S [14], [22]:

$$R = d\left(\frac{\sqrt{3}}{2\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 + \frac{c\,(1 - x_i)\,\bar{v}_e + (1 - c)\,(1 - p_i)\,\bar{v}_s}{c_i\,\bar{v}_i + (1 - c)\,p_i\,\bar{v}_s}\right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{(IV.4)}$$

$$S = \frac{2\,M_i\,\bar{v}_i}{N_A\,d}\left[\frac{2\,\pi}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{1 - x_i}{x_i}\,\frac{\bar{v}_e}{\bar{v}_i} + \frac{1 - c}{c}\,\frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_i}\,\frac{1}{x_i}\right)\left(1 + \frac{1 - c}{c}\,\frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_i}\,\frac{p_i}{x_i}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(IV.5)}$$

În aceste expresii, indicii i şi e semnifică secvenţele care se găsesc în interiorul, respectiv în exteriorul cilindrilor.

Cel de al treilea tip de structură corespunde unor *domenii sferice* distribuite în spaţiu după o reţea cubică. La fel ca şi în cazurile precedente,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

secvenţele se separă în spaţiu, plasându-se unele în interiorul sferelor, altele între sfere. Difracţia razelor X permite să se determine direct distanţa a dintre centrele a două sfere vecine; apoi, prin calcul, se pot obţine raza R a sferelor şi suprafaţa moleculară specifică S, folosind formulele [24], [25]:

$$R = \frac{a}{\sqrt{4}} \left[\frac{\pi}{3} \left(1 + \frac{c\,(1 - x_i)\,\bar{v}_e + (1 - c)\,p_e\,\bar{v}_s}{c\,x_i\,\bar{v}_i + (1 - c)\,p_i\,\bar{v}_s} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \qquad \text{(IV.6)}$$

$$S = \frac{3\,M_i}{N_A\,a} \left(\bar{v}_i + \frac{1 - c}{c}\,\bar{v}_s\,\frac{p_i}{x_i} \right) \left[\frac{4\,\pi}{3} \left(1 + \frac{c\,(1 - x_i)\,\bar{v}_e + (1 - c)\,p_e\,\bar{v}_s}{c\,x_i\,\bar{v}_i + (1 - c)\,p_i\,\bar{v}_s} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(IV.7)}$$

Tipul de structură adoptată de un copolimer secvenţat şi valorile parametrilor care îl caracterizează din punct de vedere geometric sunt strâns legate de natura chimică a secvenţelor şi de lungimile lor relative, de gradul de gonflare al gelului într-un solvent prezent eventual în sistem, de temperatură etc.

Apariţia unei anumite structuri depinde de lungimea relativă a secvenţelor. Astfel, macromoleculele care se compun din două secvenţe de lungime comparabilă dau întotdeauna naştere la structuri lamelare. Pe măsură ce diferenţa de lungime dintre cele două secvenţe creşte, apare mai întâi structura în cilindri, apoi cea sferică.

Pentru a preciza mai bine structura, este necesar să se descrie detaliat conformaţia lanţurilor macromoleculare în interiorul microdomeniilor de segregare şi să se evalueze gradul lor de întrepătrundere.

IV.2.2.5. Conformaţia lanţurilor macromoleculare în microdomeniile copolimerilor secvenţaţi organizaţi

Pentru un copolimer cu structură lamelară, de exemplu, se pot imagina numeroase situaţii conformaţionale diferite, printre care se remarcă cele două cazuri extreme reprezentate schematic în figura IV.8.

Într-un prim caz (fig. IV. 8a), lanţurile macromoleculare, pornind de la punctul lor de fixare la interfaţă, se dispun în interiorul straturilor în mod dezordonat, având o conformaţie foarte apropiată de cea a unui ghem statistic şi un grad de întrepătrundere şi încolăcire foarte ridicat.

Într-un al doilea caz (fig. IV. 8b), din contra, lanţurile, păstrând o statistică dezordonată, pot să se alăture fără a se întrepătrunde în mod apreciabil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

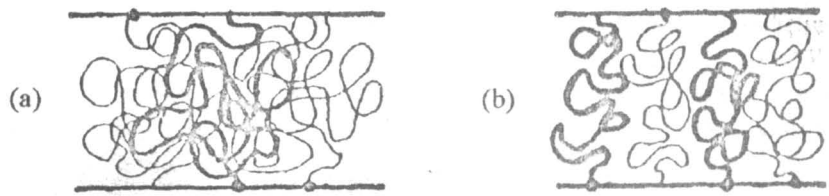


Fig. IV.8. Situaţii conformaţionale posibile în structura lamelară a unui copolimer secvenţat în stare solidă.

Experienţe efectuate cu ajutorul tehnicilor spectroscopice (dicroism I.R) [26], R.M.N. [27], sau optice (birefringenţă) [28, 29] au pus în evidenţă o anizotropie moleculară foarte slabă, indicând o distribuţie unghiulară a segmentelor de lanţ practic izotropă, fără să precizeze însă conformaţia globală a secvenţelor la scara macromoleculară. Informaţii suplimentare cu privire la acest aspect au fost furnizate de aplicarea difuziei de neutroni la unghiuri mici [1], [7]. Astfel, măsurarea razei de giraţie a secvenţelor în jurul normalei la interfeţe permite evaluarea directă a dimensiunilor lanţurilor, iar compararea acestora cu aria moleculară măsurată prin difracţie de raze X sau de neutroni dă posibilitatea să se caracterizeze gradul de întrepătrundere a secvenţelor [30-32]. Menţionăm că acest tip de studiu este posibil numai în cazul unei structuri lamelare orientate în monodomenii largi (monocristale) [33].

IV.2.2.6. Caracterizarea interfeţelor microdomeniilor de segregare ale unui copolimer secvenţat organizat

Segregarea secvenţelor, caracteristică esenţială a copolimerilor secvenţaţi, conduce la apariţia de interfeţe la scară moleculară.

La încercarea de caracterizare precisă a structurii unui astfel de copolimer este necesar să se stabilească dacă interfaţa microdomeniilor este perfect netă sau dacă din contra, ea este floue şi difuză, cu alte cuvinte, dacă segregarea secvenţelor este totală sau parţială. Această problemă poate fi abordată experimental cu ajutorul microscopiei electronice şi a difracţiei de raze X.

Difracţia de raze X la unghiuri Bragg mici, aplicată în cazul particular al unui copolimer secvenţat polistiren-poliizopren cu structură lamelară a permis atât caracterizarea conformaţiei lanţurilor macromoleculare la interfaţa fazelor, cât şi evaluarea cu precizie a grosimii interfeţelor difuze [34]. S-a găsit astfel că la echilibru, interfeţele sunt nete, ceea ce ar indica o segregare pronunţată a secvenţelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3. Caracterizarea structurii copolimerilor prin metode de difuzie a radiaţiilor

IV.3.1. Difuzia luminii în soluţii macromoleculare. Aplicaţii la studiul structurii copolimerilor

Fenomenul difuziei luminii de către soluţiile de copolimeri prezintă o serie de particularităţi în raport cu homopolimerii corespunzători [35], [36]. În timp ce în cazul homopolimerilor intervine numai polidispersia în masa moleculară, pentru copolimeri trebuie luate în consideraţie trei tipuri de polidispersie: polidispersia în masa moleculară, polidispersia în compoziţia chimică şi polidispersia în structură.

Este evident că, la fel ca şi homopolimerii, copolimerii prezintă o polidispersie în masa moleculară.

În plus, în cazul copolimerilor, poate să existe şi o polidispersie în compoziţia chimică. Într-adevăr, considerând cazul unui copolimer A-B, fracţia de masă x a componentului A în copolimer va fi:

$$x = \frac{c_A}{c_A + c_B} = \frac{c_A}{c} \tag{IV.8}$$

unde c_A şi c_B sunt concentraţiile respective ale componentului A şi componentului B. Este posibil ca un anumit număr de molecule să aibă o astfel de compoziţie chimică încât fracţia de masă a componentului A în aceste molecule să fie x_i:

$$x_i = \frac{c_{iA}}{c_i} \tag{IV.9}$$

x_i fiind diferit de x.

În sfârşit, se poate întâmpla ca acelaşi produs să conţină copolimeri de structură diferită. De exemplu, poate exista un amestec de copolimeri cu două şi trei secvenţe, de unde rezultă o polidispersie în structură.

O primă problemă care se pune imediat după coplimerizare este de a preciza *tipul de copolimer* obţinut (statistic, secvenţat sau grefat). Este necesar, de asemena, să se caracterizeze *neomogenitatea în compoziţie* şi după *masa moleculară*. Analiza complexă a rezultatelor de difuzia luminii aplicată copolimerilor în soluţii diluate poate să aducă răspunsuri precise la aceste probleme [37].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

S-a constatat că masa moleculară medie a unui copolimer determinată prin metoda difuziei luminii, pe baza formulelor clasice [38-40], depinde de natura solventului utilizat (este vorba deci de o *masă moleculară aparentă*); aceste variaţii au fost puse pe seama diverselor tipuri de polidispersie specifice copolimerilor.

IV.3.1.1. Studiul polidispersiei în compoziţie a copolimerilor

Stockmayer şi colaboratorii [41], apoi Bushuk şi Benoît [42], [43] au stabilit legătura dintre masa moleculară medie "aparentă" $\overline{M}_{ap}$ astfel măsurată şi masa moleculară medie reală $\overline{M}_w$ a copolimerilor. Pe această bază ei au dezvoltat o teorie care poate fi aplicată la studiul cantitativ al dispersiei în compoziţie a copolimerilor.

Considerându-se cazul cel mai general al unui copolimer A-B polidispers în masa moleculară, în compoziţia chimică şi în structură, raportul Rayleigh ΔR_θ, în absenţa unei asimetrii unghiulare importante, se exprimă sub forma unei sume:

$$\Delta R_\theta = k'_\theta \sum_i c_i M_i \nu_i^2 \qquad \text{(IV.10)}$$

cu

$$k'_\theta = \frac{k_\theta}{\nu_i^2} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}_1^2}{\lambda_0^4 N_A}(1 + \cos^2\theta) \qquad \text{(IV.11)}$$

unde c_i reprezintă concentraţia macromoleculelor de copolimer de masă moleculară M_i, de increment de indice de refracţie $\nu_i = \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c_i}$ şi de compoziţie chimică x_i exprimată prin (IV.9); celelalte mărimi care apar în relaţia (IV.11) au următoarele semnificaţii:

λ_0 - lungimea de undă (în vid) a radiaţiei incidente,

N_A - numărul lui Avogadro,

n_1 - indicele de refracţie al solventului,

θ - unghiul dintre fasciculul incident şi direcţia de observaţie.

Dacă relaţia (IV.10) este pusă sub forma clasică [44]:

$$\Delta R_\theta = k'_\theta \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)^2 c M_{ap} \qquad \text{(IV.12)}$$

masa moleculară M_{ap} măsurată:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M_{ap} = \frac{1}{\nu^2} \frac{\sum_i \nu_i^2 c_i M_i}{\sum_i c_i} \qquad \text{(IV.13)}$$

depinde într-adevăr de incrementul indicelui de refracţie $\nu = \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}$ al cuplului copolimer-solvent, deci de natura solventului utilizat.

Incrementul indicelui de refracţie al unui copolimer într-un solvent ν_i se exprimă liniar în funcţie de incrementii de indice de refracţie ν_A şi ν_B ai celor doi homopolimeri corespunzători în solventul dat:

$$\nu_i = x_i \nu_A + (1 - x_i) \nu_B \qquad \text{(IV.14)}$$

La relaţia (IV.14) se ajunge dacă se admite aditivitatea polarizabilităţilor; în acest caz, polarizabilitatea copolimerului va fi egală cu suma polarizabilităţilor celor doi componenţi A şi B.

Ţinând seama de dependenţa liniară (IV.14) a lui ν_i de ν_A şi ν_B, relaţia (IV.13) devine:

$$M_{ap} = \frac{\nu_A \nu_B}{\nu^2} \overline{M}_w + \frac{\nu_A (\nu_A - \nu_B)}{\nu^2} x \overline{M}_w^A + \frac{\nu_B (\nu_B - \nu_A)}{\nu^2} (1 - x) \overline{M}_w^B \qquad \text{(IV.15)}$$

unde x este compoziţia globală a copolimerului în motive de tip A, iar $\overline{M}_w^A$ şi $\overline{M}_w^B$ - masele moleculare medii gravimetrice ale componenţilor A şi B ai copolimerului.

Pentru a caracteriza compoziţia chimică a fiecărui macrolanţ de copolimer, Bushuk şi Benoît [42] au introdus cantitatea:

$$\delta_{x_i} = x_i - x \qquad \text{(IV.16)}$$

reprezentând abaterea în compoziţie a moleculei i de la compoziţia medie globală x.

Se obţine astfel:

$$M_{ap} = \overline{M}_w + 2 \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} P + \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)^2 Q \qquad \text{(IV.17)}$$

unde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P = \frac{\sum_i M_i c_i (\delta x_i)}{\sum_i c_i} = \frac{1}{2}\left[(1 - x)\left(\overline{M}_w - \overline{M}_w^B\right) - x\left(\overline{M}_w - \overline{M}_w^A\right)\right] \quad \text{(IV.18)}$$

şi:

$$Q = \frac{\sum_i M_i c_i (\delta x_i)^2}{\sum_i c_i} = x(1 - x)\left(\overline{M}_w^A + \overline{M}_w^B - \overline{M}_w\right) \quad \text{(IV.19)}$$

Ecuaţia (IV.17) este utilizată experimental pentru determinarea masei moleculare reale $\overline{M}_w$, precum şi a parametrilor P şi Q. Într-adevăr, curba reprezentativă:

$$M_{ap} = f\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right) \quad \text{(IV.20)}$$

este o parabolă cu axa verticală (fig. IV.9), ale cărei caracteristici principale furnizează masa moleculară reală $\overline{M}_w$ a copolimerului şi valorile parametrilor P şi Q.

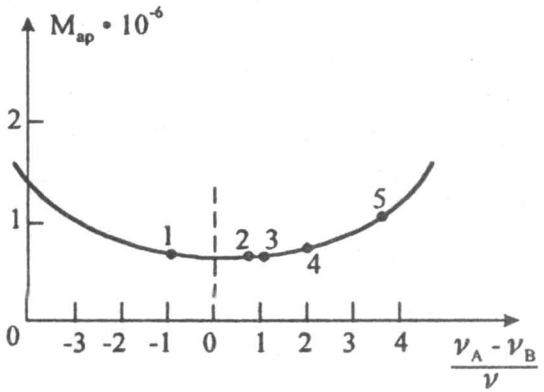


Fig. IV.9. Variaţia masei moleculare aparente M_{ap} a unei probe de copolimer statistic polistiren-polimetacrilat de metil în funcţie de raportul $\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$. Solvenţi: bromnaftalină (1), butanonă (2), dioxan (3),benzen (4), clorbenzen (5) [45].

Deoarece, teoretic, trei puncte sunt suficiente pentru a determina o parabolă, $\overline{M}_w$, P şi Q (ecuaţia IV.17), sau $\overline{M}_w$, $\overline{M}_w^A$ şi $\overline{M}_w^B$ (ecuaţia IV.15) se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pot obţine prin măsurarea masei moleculare aparente M_{ap} în minimum trei solvenţi diferiţi.

Ecuaţia (IV.15) arată că pentru omogenitate în compoziţie ($\nu = \nu_A = \nu_B$) se obţine $M_{ap} = \overline{M}_w$; se deduce astfel că abaterea raportului:

$$\frac{M_{ap}}{\overline{M}_w} \tag{IV.21}$$

de la unitate este legată de gradul de eterogeneitate în compoziţie.

Având în vedere modul în care au fost definiţi, parametrii P şi Q sunt strâns legaţi de neomogenitatea în compoziţia chimică a copolimerului. Ei se situează între următoarele limite:

$$-x\overline{M}_w \leq P \leq (1 - x)\overline{M}_w \tag{IV.22}$$

$$0 \leq Q \leq \overline{M}_w [x(1 - x)] \tag{IV.23}$$

deducându-se:

$$\frac{Q_{max}}{\overline{M}_w} = x(1 - x) \tag{IV.24}$$

Deoarece un copolimer cu neomogenitatea în compoziţie situată la limita superioară corespunde unui amestec de homopolimeri, mărimea Q_{max} reprezintă mărimea Q pentru un amestec de homopolimeri, în care masa moleculară medie a fiecărui component este egală cu masa moleculră medie reală $\overline{M}_w$ a copolimerului dat.

Parametrul P caracterizează tendinţa de variaţie a compoziţiei lanţului macromolecular odată cu creşterea masei moleculare a copolimerului. El poate fi pozitiv sau negativ, după cum masa unuia sau altuia din componenţi (A, B) predomină în copolimer.

Raportul:

$$\frac{Q}{\overline{M}_w} \tag{IV.25}$$

este mai adecvat decât Q pentru caracterizarea polidispersiei în compoziţie a unui copolimer.

Bushuk şi Benoît [42] au introdus de asemenea cantitatea:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{Q}{Q_{max}} \qquad \text{(IV.26)}$$

ca o măsură cantitativă a polidispersiei în compoziţie a copolimerilor.

Analiza rezultatelor obţinute prin aplicarea metodei difuziei luminii în studierea copolimerilor şi a amestecurilor de homopolimeri a arătat că nu există nici o diferenţă de comportare a acestora. De îndată ce sistemul manifestă polidispersie în compoziţie, masa moleculară variază cu solventul, iar studiul acestei variaţii implică determinarea mărimilor $\overline{M}_w$, $\overline{M}_w^A$, $\overline{M}_w^B$ sau $\overline{M}_w$, P şi Q pe baza parabolei teoretice (ecuaţiile IV.15 sau IV.17).

Pentru ca parabola teoretică să devină liniară (adică masa moleculară medie aparentă să fie independentă de indicele de refracţie al solventului) este necesară şi suficientă condiţia să nu existe polidispersie în compoziţie.

În aceste condiţii este greu de decelat dacă avem de a face cu un copolimer eterogen în compoziţie sau cu un amestec de homopolimeri. Diferenţierea între aceste două cazuri se face tot cu ajutorul parametrilor P şi Q; există însă, în acest caz, riscul introducerii unor ambiguităţi. Astfel, $P = 0$ atât pentru un copolimer statistic cât si pentru un amestec de homopolimeri omogen în masa moleculară. De aceea este mai avantajos să se considere masa moleculară medie gravimetrică $\overline{M}_w$ a probei care, pentru un amestec de homopolimeri, satisface egalitatea:

$$\overline{M}_w = x\,\overline{M}_w^A + (1 - x)\,\overline{M}_w^B \qquad \text{(IV.27)}$$

În cazul copolimerilor, $\overline{M}_w$ intervine în relaţia:

$$2\,\overline{M}_w^{AB} = \overline{M}_w - \left[x\,\overline{M}_w^A + (1 - x)\overline{M}_w^B\right] \qquad \text{(IV.28)}$$

cu $\overline{M}_w^{AB} > 0$ prin definiţie, ceea ce conduce pentru copolimeri la inegalitatea evidentă:

$$\overline{M}_w > x\,\overline{M}_w^A + (1 - x)\,\overline{M}_w^B \qquad \text{(IV.29)}$$

Dacă inegalitatea (IV.29) este verificată, produsul studiat conţine copolimer.

În sfârşit, trebuie subliniat caracterul pur calitativ al inegalităţii (IV.29); ea nu dă nici o informaţie cu privire la cantitatea de copolimer sau de amestec de homopolimeri din probă (de cele mai multe ori se obţine un amestec din cele două). Egalitatea are loc pentru amestec de homopolimeri şi se poate presupune că ea este cu atât mai accentuată cu cât conversia amestecului în copolimer este mai avansată [37].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3.1.2. Determinarea dimensiunilor şi analiza structurală a copolimerilor în soluţie

Studiind repartiţia unghiulară a luminii difuzate de soluţiile de copolimeri, Benoît şi Wippler [46] au arătat că media pătratului razei de giraţie a unui copolimer A-B monodispers (lanţuri absolut identice) depinde de asemenea de natura solventului. Ea se exprimă prin ecuaţia:

$$\overline{R_{ap}^2} = \frac{1}{\nu^2}\left[x^2 \nu_A^2 \overline{R_A^2} + (1 - x)\nu_B^2 \overline{R_B^2} + 2x(1 - x)\nu_A \nu_B \overline{R_{AB}^2}\right] \tag{IV.30}$$

în care R_A şi R_B sunt respectiv razele de giraţie ale motivelor A şi ale motivelor B în jurul centrelor lor de masă respective G_A şi G_B. Cantitatea R_{AB} este definită prin relaţia generală: $\overline{R_{AB}^2} = \frac{1}{2}\left(\overline{R_A^2} + \overline{R_B^2} + \overline{l^2}\right)$ unde $\overline{l^2}$ este pătratul mediu al distanţei dintre cele două centre de masă G_A şi G_B.

În cazul copolimerilor secvenţaţi, parametrul $\overline{l^2}$ depinde de numărul de secvenţe, scăzând rapid odată cu creşterea numărului de secvenţe; valoarea maximă a lui $\overline{l^2}$ se va obţine pentru un copolimer cu două secvenţe:

$$\overline{l^2} = 2\left(\overline{R_A^2} + R_B^2\right) \tag{IV.31}$$

Pe măsură ce numărul de secvenţe creşte, centrele de masă se apropie şi $l \rightarrow 0$ (cazul copolimerilor statistici). Deci limitele de variaţie ale parametrului $\overline{l^2}$ sunt:

$$0 \leq \overline{l^2} \leq 2\left(\overline{R_A^2} + \overline{R_B^2}\right) \tag{IV.32}$$

În cazul *copolimerilor grefaţi*, atunci când numărul de grefe este suficient de mare, centrul de masă al părţii centrale este foarte apropiat de cel al ansamblului de grefe; în consecinţă parametrul l va fi mic, iar razele de giraţie respective - puţin diferite.

Parametrul $\overline{l^2}$ este caracteristic pentru structura copolimerilor; teoretic, cunoaşterea lui permite să se precizeze structura copolimerului studiat [1], [7].

Leng şi Benoît [45], [47] au semnalat că este preferabil să se utilizeze variabila:

$$Y = x\frac{\nu_A}{\nu} \tag{IV. 33}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ceea ce permite să se scrie relaţia (IV.30) sub forma:

$$\overline{R_{ap}^2} = Y\overline{R_A^2} + (1 - Y)\overline{R_B^2} + Y(1 - Y)\overline{l^2} \qquad \text{(IV.34)}$$

Dacă se admite că mărimile geometrice $\overline{R_A^2}$, $\overline{R_B^2}$ şi $\overline{l^2}$ nu depind de natura solventului utilizat, curba reprezentativă a variaţiei cantităţii experimentale $\overline{R_{ap}^2}$ în funcţie de Y este, şi în acest caz, o parabolă cu axa verticală (figura IV.10). Ordonatele punctelor de abscise 0 şi 1 sunt respectiv $\overline{R_B^2}$ şi $\overline{R_A^2}$.

Observăm că semnul concavităţii parabolei dă informaţii asupra structurii.

Într-adevăr, pentru copolimerii secvenţaţi, $\overline{l^2}$ fiind diferit de zero, parabola va avea o concavitate negativă (fig. IV.10, IV.11). În acest caz există în mod necesar valori ale lui Y pentru care $\overline{R_{ap}^2}$ este negativ; aceasta deoarece coeficienţii cantităţilor $\overline{R_A^2}$, $\overline{R_B^2}$, $\overline{l^2}$ (totdeauna pozitive) pot fi şi negativi.

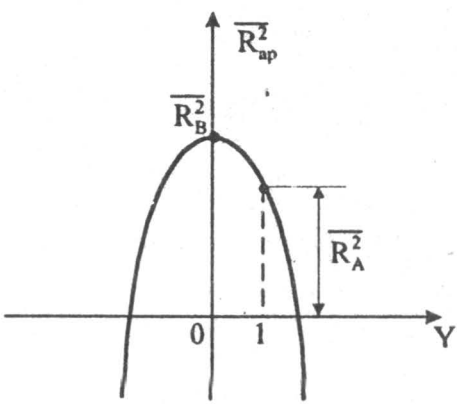


Fig. IV.10. Curba reprezentativă a variaţiei cantităţii experimentale $\overline{R_{ap}^2}$ în funcţie de Y pentru cazul particular al copolimerilor secvenţaţi monodisperşi în masa moleculară, compoziţie şi structură.

În cazul copolimerilor statistici şi grefaţi, monodisperşi în compoziţie, $\overline{l^2} = 0$ şi curba reprezentativă $\overline{R_{ap}^2}$ în funcţie de Y se reduce la o dreaptă orizontală a cărei ordonată este egală cu $\overline{R_A^2}$ sau cu $\overline{R_B^2}$ $\left(\overline{R_A^2} = \overline{R_B^2}\right)$. (figura IV.11).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

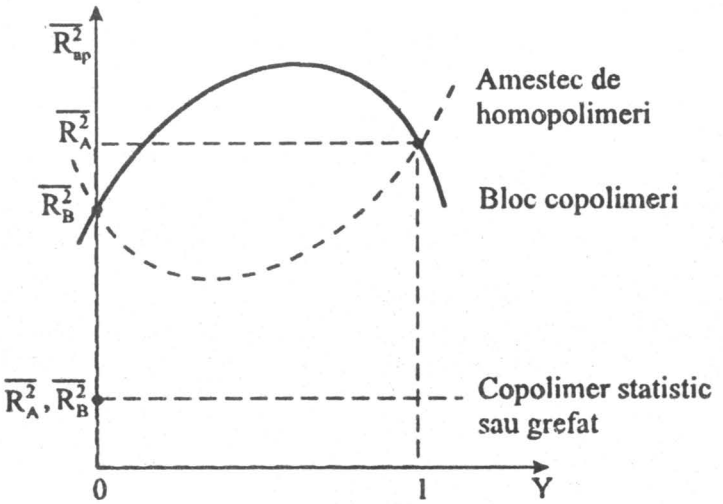


Fig. IV.11. Variaţia cantităţii experimentale $\overline{R^2_{ap}}$ în funcţie de Y pentru diverse tipuri de copolimeri şi amestec de homopolimeri, monodisperşi în masa moleculară, compoziţie şi structură.

În cazul unui amestec de homopolimeri, parabola obţinută experimental are o concavitate pozitivă.

Deci teoretic, prin măsurarea razei de giraţie aparente R_{ap} în cel puţin trei solvenţi diferiţi este posibil să se determine mărimile $\overline{R^2_A}$, $\overline{R^2_B}$ şi $\overline{l^2}$.

Observăm că în timp ce masa moleculară a unui copolimer este independentă de structura sa, dimensiunile moleculare depind de structura copolimerului. Prin urmare, dacă $\overline{R^2_A}$, $\overline{R^2_B}$ şi $\overline{l^2}$ sunt cunoscute, se pot trage concluzii cu privire la tipul de copolimer (secvenţat, statistic sau grefat).

Calculele şi discuţia anterioară se referă la copolimeri monodisperşi în masa moleculară, compoziţie şi structură. Aceste sisteme ideale sunt însă rar întâlnite în practică.

Încercarea de a extinde acest studiu la copolimerii polidisperşi arată că este mai avantajos să se considere variaţia produsului $M_{ap}\,\overline{R^2_{ap}}$ în funcţie de Y [45]:

$$M_{ap}\,\overline{R^2_{ap}} = \frac{\overline{M^A_w}\,\overline{R^2_A}}{x}\,Y^2 + \frac{\overline{M^B_w}\,\overline{R^2_B}}{1-x}\,(1-Y)^2 + 2\,\frac{\overline{M^{AB}_w}\,\overline{R^2_{AB}}}{x\,(1-x)}\,Y\,(1-Y) \qquad \text{(IV.35)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Curba reprezentând variaţia cantităţii $M_{ap}\,\overline{R^2_{ap}}$ în funcţie de Y este tot o parabolă cu axa verticală; ordonatele corespunzătoare absciselor 0 şi 1 dau respectiv valorile cantităţilor:

$$\frac{\overline{M^B_w}\,\overline{R^2_B}}{1-x} \text{ şi } \frac{\overline{M^A_w}\,\overline{R^2_A}}{x}.$$

Şi în acest caz, concavitatea parabolei este dată de coeficientul lui Y^2.

Pentru un copolimer statistic polidispers în compoziţie se obţine o parabolă cu concavitatea pozitivă (figura IV.12, curba 1); cu cât polidispersia în compoziţie este mai mare, cu atât parabola deviază mai mult de la linearitate (caracteristică pentru copolimerul statistic monodispers în compoziţie).

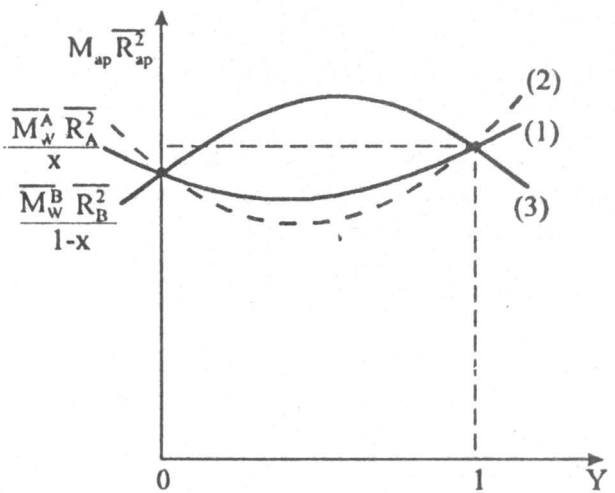


Fig. IV.12. Variaţia produsului $M_{ap}\,\overline{R^2_{ap}}$ în funcţie de parametrul Y: (1) copolimer statistic polidispers în compoziţie; (2) amestec de homopolimeri; (3) copolimer secvenţat monodispers în compoziţie, dar polidispers în masă şi în structură.

În cazul unui amestec de homopolimeri, parabola are totdeauna concavitatea pozitivă (figura IV.12-curba 2).

Copolimeri secvenţaţi polidisperşi. Pentru un copolimer secvenţat monodispers în compoziţie, dar polidispers în masă şi în structură se obţine o parabolă cu concavitatea negativă (figura IV.12-curba 3). Atunci când un copolimer secvenţat este afectat de toate cele trei tipuri de polidispersie, este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

greu de prevăzut în ce sens se va curba parabola. Tot ce se poate spune cu certitudine în acest caz este că atunci când coeficientul lui Y^2 din ecuaţia (IV.35) este negativ, în mediul respectiv trebuie să existe un copolimer secvenţat.

Curbele din figura IV.13, obţinute pentru două eşantioane polidisperse de copolimer polistiren-polimetacrilat de metil, arată că studiul luminii difuzate de copolimeri în soluţie în diferiţi solvenţi este într-adevăr un procedeu adecvat de a distinge o formă statistică de una secvenţată, de compoziţie chimică apropiată [45].

Un caz particular important intervine atunci când copolimerul secvenţat este dizolvat într-un solvent selectiv al uneia din secvenţe (incrementul indicelui de refracţie al unuia din cei doi homopolimeri corespunzători este nul). Metoda descrisă mai sus furnizează, în aceste condiţii, direct raza de giraţie a motivelor aparţinând celuilalt component. Dacă, de exmplu, ν_A este nul, relaţia (IV.35) devine:

$$M_{ap}\,\overline{R_{ap}^2} = \frac{\overline{M_w^B}\,\overline{R_B^2}}{1 - x} \qquad \text{(IV.36)}$$

Utilizând un copolimer trisecvenţat $A--AB--BA--A$ (A-polimetacrilat de metil, B-polistiren) în soluţie în benzen ($\nu_A = 0$), Leng şi Benoît [47], [48] au putut să studieze, în acest fel, influenţa secvenţelor laterale de polimetacrilat de metil asupra razei de giraţie a părţii centrale polistirenice a copolimerului, ceea ce constituie, cel puţin din punct de vedere calitativ, o verificare experimentală directă a conceptului geometric de volum exclus.

IV.3.2. Difuzia elastică a neutronilor la unghiuri mici

Difuzia neutronilor la unghiuri mici este o tehnică de măsură a corelaţiilor spaţiale la distanţă comparabilă cu difuzia elastică a luminii şi cu difracţia de raze X.

Avantajul acestei metode constă în posibilitatea de a utiliza fascicule de neutroni de lungime mare de undă ($\lambda \sim 10\,\text{Å}$) şi în substituţia izotopică ca metodă de mascare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

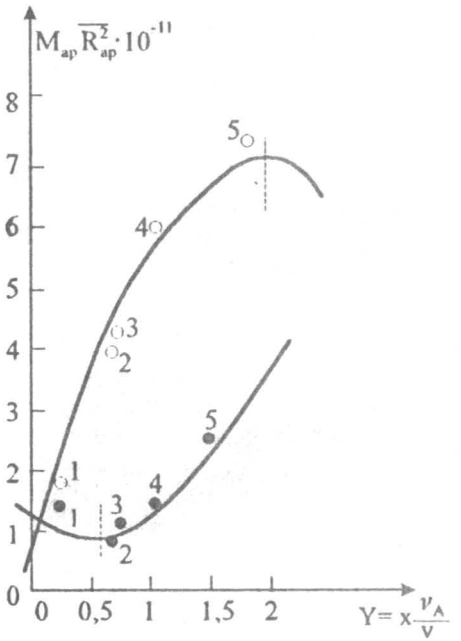


Fig. IV.13. Variaţia produsului $M_{ap}\,\overline{R^2_{ap}}$ în funcţie de parametrul Y pentru două eşantioane polidisperse:

● copolimer statistic polistiren (54%)-polimetacrilat de metil (46%)

○ copolimer secvenţat polistiren (47%)-polimetacrilat de metil (53%)

Solvenţi: bromnaftalină (1), butanonă (2), dioxan (3), benzen (4), clorbenzen (5) [45].

Fenomenul de difuzie este caracterizat de vectorul de difuzie $\vec{q}$. Dacă $\vec{k_0}$ este vectorul de undă al neutronilor de lungime de undă λ din fascicolul incident, iar $\vec{k}$ cel al neutronilor împrăştiaţi în unghiul solid $d\,\Omega$, în jurul unui unghi de difuzie θ (figura IV.14), vectorul de difuzie este definit prin relaţiile:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k_0} \quad \text{şi} \quad \left|\vec{q}\right| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} \qquad \text{(IV.37)}$$

Originalitatea radiaţiei neutronice, în comparaţie cu radiaţiile folosite clasic, lumina şi razele X, rezultă din faptul că lungimea de undă a neutronilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

"reci" variază între 4 şi 10Å. Aceasta permite să se atingă domenii de valori ale vectorului de difuzie $\vec{q}$ compatibile cu dimensiunile moleculelor polimere şi, în acelaşi timp, dificil accesibile prin difuzia luminii şi cea a razelor X. Schema reprezentată de figura IV.15 indică ordinele de mărime ale valorilor lui q ce pot fi obţinute prin difuzia luminii, a razelor X şi a neutronilor.

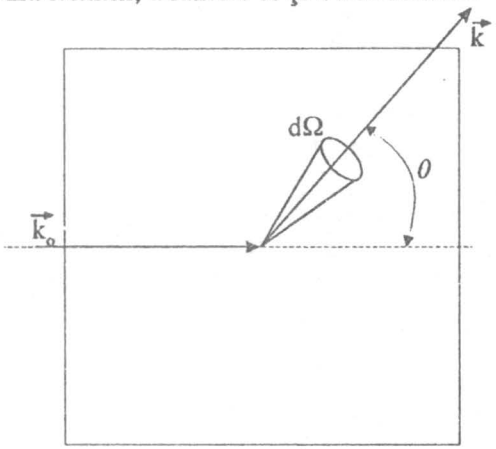


Fig. IV.14

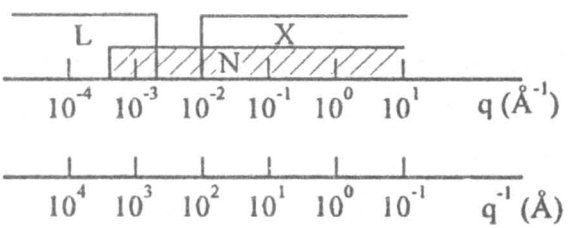


Fig. IV.15. Valorile lui q ce pot fi obţinute prin difuzia luminii (L), a razelor X (X) şi a neutronilor (N).

Se observă că difuzia neutronilor acoperă un domeniu al vectorilor de undă cuprins între 10^{-3} $Å^{-1}$ şi 1 $Å^{-1}$, asigurând astfel cu o largă acoperire continuitatea dintre cele două domenii accesibile prin difuzia luminii şi a razelor X.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3.2.1. Procesul de difuzie a neutronilor de către materie

Difuzia neutronilor pe sistemele simple. Lungime de difuzie.

Elementul cel mai original al acestei tehnici constă în interacţia neutronilor cu nucleele. Această interacţie este punctiformă şi izotropă; ca este caracterizată printr-o *lungime de difuzie* b, care poate fi pozitivă sau negativă. Valoarea lungimii de difuzie variază nu numai de la un atom la altul, ci şi de la un izotop la altul. În aceasta constă caracterul foarte original al tehnicii difuziei neutronilor şi de aici decurge, în mare măsură, aplicarea ei la studiul structurii polimerilor.

Valorile numerice ale lungimii de difuzie b au fost măsurate practic pentru toate elementele izotopice şi se găsesc în tabele [49-52].

Valorile lui b pot varia foarte mult de la un izotop la altul. Un exemplu tipic este hidrogenul, pentru care:

$$b_H = -0,374 \cdot 10^{-12}\ cm$$

în timp ce pentru deuteriu:

$$b_D = +0,667 \cdot 10^{-12}\ cm.$$

Acest exemplu are o mare importanţă în difuzia neutronilor la unghiuri mici de către polimeri.

Deuterierea unui eşantion constituie o importantă metodă de marcare, deoarece ea conservă proprietăţile chimice ale corpurilor marcate.

Difuzia neutronilor de către sistemele binare. Noţiunea de contrast [53].

În experienţele de difuzie a neutronilor la unghiuri mici se măsoară distanţele de corelaţie mari (de ordinul a 50Å sau chiar mai mari) în raport cu distanţele interatomice.

Presupunem un sistem compus din două tipuri de atomi diferiţi, caracterizaţi prin indicii 1 şi 2 şi pentru care cel puţin una din specii implică corelaţii la mare distanţă. Pentru un astfel de sistem se poate defini o *lungime de difuzie aparentă* K:

$$K = b_1 - \frac{v_1}{v_2} b_2 \qquad \text{(IV.38)}$$

care exprimă *contrastul* dintre atomii difuzanţi de tip 1 şi cei de tip 2. În această expresie, v_1 şi v_2 reprezintă volumele molare parţiale ale atomilor de tip 1, respectiv de tip 2:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\nu_1 = \frac{N_1}{V} \quad \text{şi} \quad \nu_2 = \frac{N_2}{V} \tag{IV.39}$$

în care N_1 şi N_2 sunt respectiv numărul de atomi de specie 1 şi de specie 2, iar V - volumul sistemului difuzant.

Rezultatele stabilite mai sus pentru cazul sistemelor atomice, pot fi generalizate la cazul sistemelor moleculare, cu condiţia ca dimesiunile moleculelor să fie cu mult inferioare valorilor lui q^{-1} necesare experienţei.

Se defineşte astfel o lungime de difuzie coerentă a moleculei, care este suma lungimilor de difuzie coerentă ale atomilor care o compun. De exemplu, pentru ciclohexan:

$$\begin{aligned} b_{C_6H_{12}} &= -0,498 \cdot 10^{-12}\ cm \\ b_{C_6D_{12}} &= 11,99 \cdot 10^{-12}\ cm \end{aligned} \tag{IV.40}$$

ceea ce arată, din nou, importanţa înlocuirii izotopice.

Cazul polimerilor în soluţie. Atunci când se studiază conformaţia *moleculelor mari*, compuse dintr-o repetiţie de motive identice de mici dimensiuni, cum este, de exemplu, cazul unui polimer în soluţie, factorul de contrast K se scrie:

$$K = b_m - \frac{\nu_m}{\nu_s} b_s \tag{IV.41}$$

unde indicii m şi s caracterizează respectiv motivul elementar al moleculei mari şi o moleculă de solvent; ν_m şi ν_s sunt volumele molare parţiale respective.

Un domeniu deosebit de aplicaţie a factorului de contrast K îl constituie soluţiile diluate pentru care se poate obţine un contrast "bun" între solvent şi dizolvat.

Considerăm, de exemplu, cazul soluţiilor de polistiren hidrogenat şi de polistiren deuteriat în ciclohexan. Calculul conduce, pentru aceste două tipuri de soluţii, la următoarele valori:

$$\begin{aligned} K_H^2 &= 7,7 \cdot 10^{-24}\ cm^2 \\ K_D^2 &= 124,3 \cdot 10^{-24}\ cm^2 \end{aligned} \tag{IV.42}$$

observând că intensitatea difuzată de polimerul deuteriat este de 16 ori mai importantă decât cea difuzată de acelaşi polimer hidrogenat.

Pentru aplicaţii numerice, este mai comod să se introducă lungimea de difuzie coerentă b' şi coeficientul de contrast K', pentru unitatea de volum:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K' = b'_m - b'_s = N_A \left(\frac{b_m}{m \bar{v}_m} - \frac{b_s}{M_s \bar{v}_s} \right) \qquad \text{(IV.43)}$$

(K' fiind legat de K prin relaţia:)

$$K' = \frac{N_A}{m \overline{v_m}} K \qquad \text{(IV.44)}$$

în care

N_A este numărul lui Avogadro,

m - masa moleculară a unităţii monomere,

M_s - masa moleculară a solventului,

$\overline{v_m}$ şi $\overline{v_s}$ - volume specifice.

Intensitatea măsurată difuzată de o soluţie de polimer se poate scrie sub forma:

$$I(q) = \Phi \nu^2 c M P(q) \qquad \text{(IV.45)}$$

unde Φ este o constantă de aparat, iar

$$\nu = \bar{v}_m K' \qquad \text{(IV.46)}$$

şi

$$\nu \sim b'_m - b'_s \qquad \text{(IV.47)}$$

un factor de contrast pe unitatea de masă.

Expresia (IV.45) este identică cu cea utilizată în difuzia luminii, unde ν reprezintă incrementul indicelui de refracţie al polimerului în solventul considerat.

Examinându-se schema din figura IV.16, care dă lungimile de difuzie coerentă pe unitatea de volum pentru câţiva polimeri şi solvenţi utilizaţi frecvent în experienţele de difuzie neutronică [54], se poate constata că cele mai bune contraste se vor obţine pentru sistemele formate din polimer deuteriat - solvent hidrogenat, sau polimer hidrogenat - solvent deuteriat.

Relaţia (IV.45) este utilizată în cazul ideal al unui solvent θ, când nu intervin interacţiile dintre lanţurile macromoleculare. Pentru un polimer aflat într-un solvent "bun" din punct de vedere termodinamic aceste interacţii nu pot fi neglijate; ele se exprimă prin intermediul celui de al doilea coeficient de virial scriind, aşa cum a propus Zimm [55]:

$$\frac{\Phi \nu^2 c}{I(q)} = \frac{1}{M P(q)} + 2 A_2 c + \cdots \qquad \text{(IV.48)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

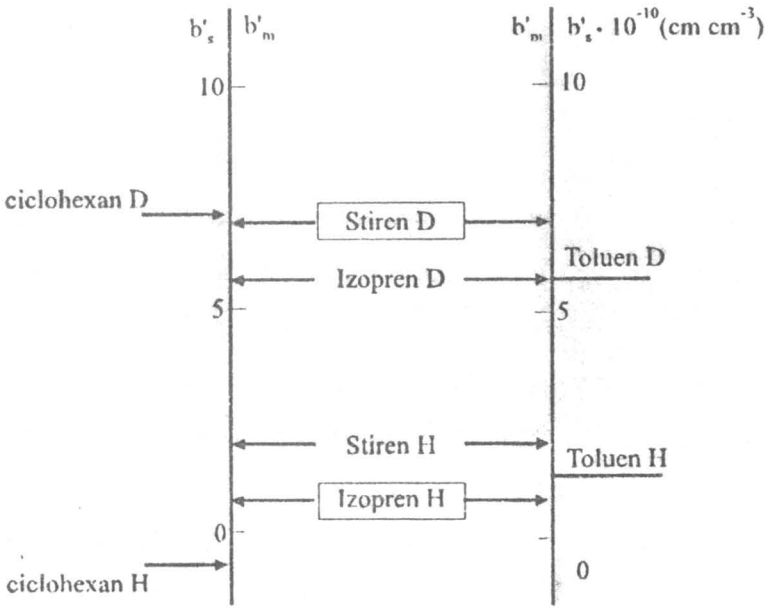


Fig. IV.16. Lungimi de difuzie coerentă pe unitatea de volum [54].

Pentru un lanţ macromolecular căruia i se aplică o statistică de tip Gauss, formula lui Debye [56] arată că $P(q)$ variază în funcţie de $\frac{1}{q^2}$:

$$P(q) \approx \frac{1}{q^2 R_g^2} \qquad \text{(IV.49)}$$

unde R_g este raza de giraţie a lanţului macromolecular.

În general, funcţia $P(q)$ se poate exprima prin:

$$P(q) \approx \frac{const.}{q^n} \qquad \text{(IV.50)}$$

unde exponentul n este caracteristic pentru structura corpului difuzant [57].

Au fost stabilite, de asemenea, formule care ţin seama de polidispersie şi de interacţiile termodinamice [58].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3.2.2. Aplicarea difuziei neutronilor la studiul structurii copolimerilor în soluţii diluate [2], [59]

Noţiunile prezentate în paragraful precedent permit abordarea cazului copolimerilor în soluţii diluate. Similitudinea cu difuzia luminii conduce la transpunerea directă a formulărilor care au fost stabilite pentru această tehnică, la cazul difuziei neutronilor.

Se consideră cazul unui copolimer compus din două motive monomere 1 şi 2 diferite.

Ca şi în cazul difuziei luminii, experienţele de difuzia neutronilor la unghiuri mici permit evaluarea unei raze de giraţie aparente care depinde de "contrastul" moleculei de copolimer constituită din speciile A şi B (notate pentru simplificare cu 1 şi 2), în raport cu mediul său înconjurător. Această rază de giraţie aparentă se exprimă printr-o ecuaţie similară cu ecuaţia (IV.34) [60]:

$$\overline{R_{ap}^2} = K_1 \overline{R_1^2} + (1 - K_1) \overline{R_2^2} + K_1 (1 - K_1) \overline{l^2} \qquad \text{(IV.51)}$$

unde $\overline{R_1^2}$ şi $\overline{R^2}$ sunt mediile pătratice ale razelor de giraţie respective ale secvenţelor 1 şi 2, iar $\overline{l^2}$ media pătratică a distanţei dintre centrele de masă ale celor două secvenţe 1 şi 2. Curba reprezentativă a lui $\overline{R_{ap}^2}$ în funcţie de K_1 este o parabolă cu axa verticală. Ordonatele corespunzătoare punctelor 0 şi 1 sunt $\overline{R_2^2}$ şi $\overline{R_1^2}$ şi, teoretic, o experienţă pentru o a treia valoare a lui K_1 determină complet parabola şi valoarea $\overline{l^2}$.

Dacă $\overline{l^2}$ este diferit de zero, de exemplu în cazul copolimerilor bloc sau grefaţi [61], [62], pentru care:

$$\overline{l^2} = 2\left(\overline{R_1^2} + \overline{R_2^2}\right) \qquad \text{(IV.52)}$$

parabola va avea o concavitate negativă şi vor exista deci, în mod necesar, valori ale lui K_1 pentru care $\overline{R_{ap}^2}$ este negativ. Trebuie deci precizat că $\overline{R_{ap}^2}$ nu are o semnificaţie fizică evidentă, formularea sa matematică fiind comodă pentru interpretarea rezultatelor experimentale.

Analiza rezultatelor se face utilizând reprezentarea clasică a lui Zimm; comportarea iniţială permite să se evalueze raza de giraţie aparentă.

În figurile IV. 17 şi IV.18 sunt date două exemple de astfel de reprezentare, unul corespunzător unui contrast pentru care $\overline{R_{ap}^2}$ este pozitiv şi celălalt pentru care $\overline{R_{ap}^2}$ este negativ [2].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

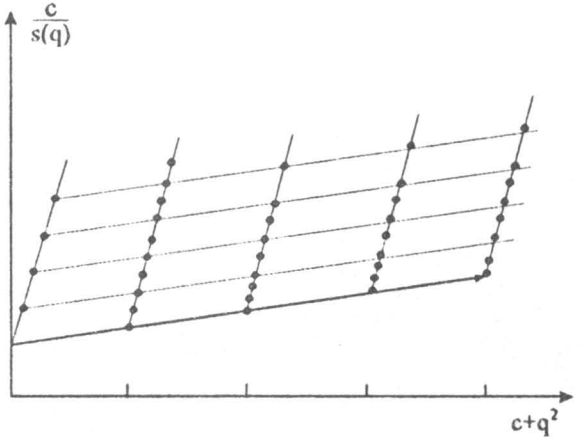


Fig. IV.17. Exemplu de diagramă Zimm corespunzătoare unui contrast pentru care $\overline{R^2_{ap}}$ este pozitiv [2].

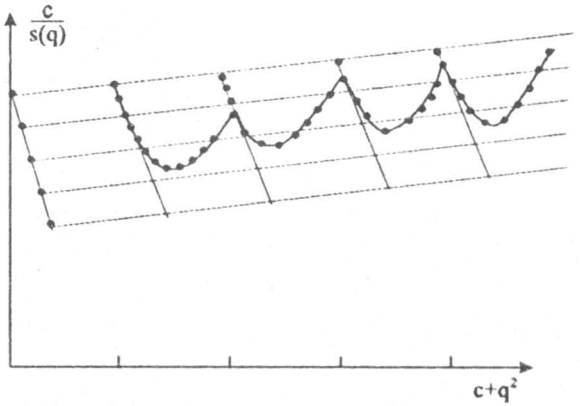


Fig. IV.18. Exemplu de diagramă Zimm corespunzătoare unui contrast pentru care $\overline{R^2_{ap}}$ este negativ [2].

Cantitatea K_1 este definită prin ecuaţia [59]:

$$K_1 = \frac{\left(b'_{m,1} - b'_s\right) \nu_1}{\left(b'_{m,1} - b'_s\right) \nu_1 + \left(b'_{m,2} - b'_s\right) \nu_2} \qquad \text{(IV.53)}$$

$$(\nu_1 = M_1 \overline{\nu_1}\ ;\ \nu_2 = M_2 \overline{\nu_2})$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde v_1 şi v_2 sunt volumele molare ale secvenţelor 1 şi 2 ale copolimerului; $b'_{m,1}$ şi $b'_{m,2}$ sunt lungimile de difuzie coerentă pe unitatea de volum ale monomerilor 1 şi 2, respectiv, iar b'_s - lungimea de difuzie coerentă pe unitatea de volum a unei molecule de solvent.

În locul parametrului Y (difuzia luminii), în cazul difuziei neutronilor K_1 face să apară la numărătorul expresiei (IV.53) factorul de contrast al speciei 1, iar la numitor factorul de contrast al copolimerului.

În experienţele de difuzia luminii, variaţia parametrului Y se poate realiza prin utilizarea unor solvenţi cu indici de refracţie diferiţi, ceea ce nu este practic deoarece schimbarea solventului provoacă modificări ale conformaţiei lanţurilor macromoleculare.

În cazul difuziei neutronilor acest neajuns este eliminat, *variaţia parametrului* K_1 putând să se realizeze în mod *continuu* prin modifizarea compoziţiei solventului în specie hidrogenată şi deuteriată.

Dacă b'_H şi b'_D sunt respectiv lungimile de difuzie coerentă asociate speciilor hidrogenată şi deuteriată ale solventului, de compoziţii x şi (1-x), atunci:

$$b'_s = x\, b'_D + (1 - x)\, b'_H \tag{IV.54}$$

Parametrul K_1 devine în acest caz:

$$K_1 = \frac{\left(b'_{m,1} - b'_H\right) - (b'_D - b'_H)\, x}{\left(b'_{m,1} - b'_H\right) + \frac{v_2}{v_1}\left(b'_{m,2} - b'_H\right) - \left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right)(b'_D - b'_H)\, x} \tag{IV.55}$$

Raportul volumelor molare $\frac{v_2}{v_1}$ se poate exprima în funcţie de masele moleculare M_1 şi M_2 şi de volumele parţiale specifice corespunzătoare $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$ ale celor două secvenţe în felul următor: $\frac{v_2}{v_1} = \frac{M_2}{M_1}\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}$. Se observă astfel că variind compoziţia x a solventului de la 0 la 1, rezultă o variaţie a parametrului K_1 definită de funcţia (IV.55). Sunt luate în consideraţie numai porţiunile de curbă corespunzătoare domeniului $0 \le x \le 1$ care definesc domeniul parametrului K_1 accesibil experienţei. Întinderea acestui domeniu va depinde de valorile relative ale lungimilor de difuzie coerentă ale monomerilor şi ale speciilor hidrogenată şi deuteriată de solvent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prezentăm, pentru exemplificare, unele din rezultatele experienţelor realizate de grupul STRACASOL (Strasbourg-Saclay-College de France) în perioada anilor 1974-1976 în domeniul fizicii lanţurilor polimere flexibile [63]. Conformaţiile şi legile de difuzie pentru lanţurile copolimerilor secvenţaţi AB în soluţii diluate au fost studiate prin difuzie de neutroni, folosind sisteme-solvent capabile să dea contrast numai pentru secvenţele A, sau numai pentru secvenţele B [1].

În figura IV.19 sunt reprezentate variaţia teoretică a lui K_1 în funcţie de x, precum şi cea a razei de giraţie în funcţie de K_1 pentru un copolimer polistiren deuteriat - poliizopren (PSD-PI) în soluţie în ciclohexan [1], [7]. Parabola teoretică a fost calculată pornind de la expresiile (IV.51), (IV.52) corespunzătoare unui model de copolimer căruia i se aplică statistica de tip Gauss, iar valorile lui au fost normate la unitate pentru $K_1 = 1$, ceea ce revine la a reprezenta $\overline{R^2_{ap}} / \overline{R^2_{PSD}}$. Domeniul de variaţie accesibil experienţei (provenind din condiţia $0 \leq x \leq 1$) este trasat cu linie plină.

Prin urmare, teoretic este posibil să se determine $\overline{R_2^1}$, $\overline{R_2^2}$ şi $\overline{l^2}$ prin trei măsurători ale razei de giraţie la compoziţii diferite ale solventului.

Difuzia elastică a neutronilor la unghiuri mici permite să se varieze contrastul practic în mod continuu, aceasta, adăugată faptului că nu se schimbă calitatea solventului în raport cu polimerul, face din difuzia neutronilor aplicată amestecurilor de solvenţi hidrogenaţi şi deuteriaţi o tehnică deosebit de eficace şi precisă de studiere a conformaţiei copolimerilor în soluţie. Experienţe efectuate pe un pseudocopolimer PSD-PSH în soluţie în ciclohexan la temperatura θ au demonstrat fiabilitatea acestei metode [60].

Remarcăm, în sfârşit, că dată fiind generalitatea relaţiei (IV.51) pentru diferite tipuri de radiaţii, este teoretic posibil, aşa cum au sugerat Serdyuk şi Fedorov [64], să se folosească pentru acelaşi eşantion difuzia luminii, a razelor X şi a neutronilor, fiecare din aceste tehnici conducând la valori diferite pentru K_1, ceea ce ar permite să se determine $\overline{R_2^1}$, $\overline{R_2^2}$ şi $\overline{l^2}$. O astfel de metodă ar necesita totuşi o precizie a măsurătorilor, legată de contrast sau de domeniul vectorilor de difuzie disponibil, dificil de obţinut simultan pentru cele trei tehnici implicate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

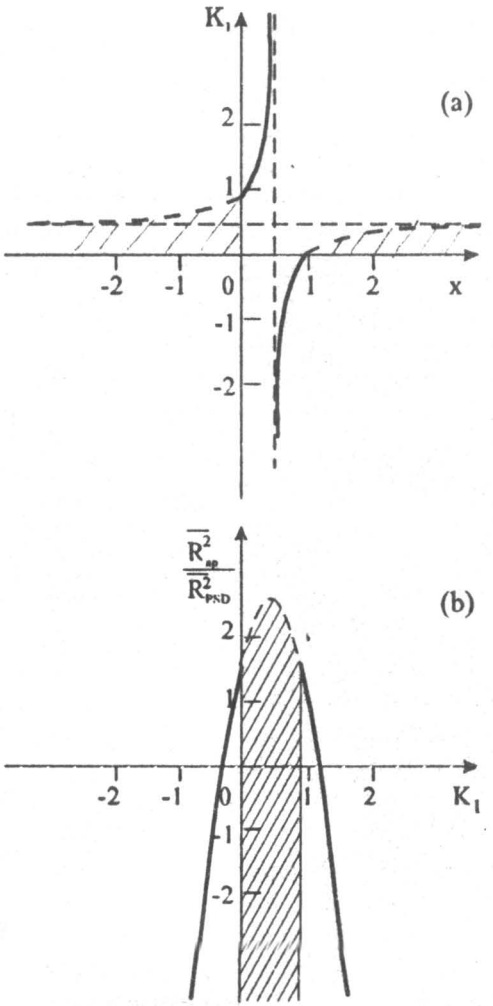


Fig. IV.19. Copolimer PSD-PI în soluţie în ciclohexan [1], [7]
(a) Variaţia lui K în funcţie de compoziţia x în

$$C_6D_{12}: K_1 = \frac{6,89 - 6,97\,x}{7,51 - 14,88\,x}$$

(b) Variaţia raportului $\overline{R^2_{ap}} / \overline{R^2_{PSD}}$ **în funcţie de** K_1 **:**

$$\overline{R^2_{ap}} / \overline{R^2_{PSD}} = 1,49 + 4,49\,K_1 - 4,98\,K_1^2.$$

▨ $0 < K_1 < 0,92$ **- domeniu inaccesibil experienţei.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.4. Aplicaţii ale copolimerilor. Copolimeri industriali.

Pentru un copolimer binar (A, B) dat, de tipul copolimer statistic, copolimer secvenţat sau copolimer grefat, proprietăţile depind esenţial de compoziţie, de masa moleculară şi de modul de distribuire a secvenţelor. La nivelul caracteristicilor fizice mai intervin şi alţi parametri ca heterogeneitatea în masa moleculară, în compoziţie şi în structură.

În general, copolimerii statistici A-B prezintă caracteristici intermediare celor ale homopolimerilor corespunzători poli A şi poli B. Pentru copolimerii secvenţaţi şi cei grefaţi, din contra, se observă de cele mai multe ori proprietăţi aditive, regăsindu-se pentru copolimerul A-B simultan proprietăţi ale homopolimerilor poli A şi poli B.

Copolimerizarea de tip binar, ternar ..., constituie din această cauză o metodă de predilecţie pentru a sintetiza un material polimer, cel mai bine adaptat la o anumită aplicaţie dată.

Numeroşi polimeri industriali, atât în domeniul materialelor plastice, cât şi în cel al fibrelor şi al elastomerilor, sunt preparaţi astfel prin copolimerizare. Această tehnică permite într-adevăr să se obţină materiale ale căror proprietăţi cum sunt solubilitatea, performanţele mecanice şi termice, caracteristicile optice etc. pot fi reglate în funcţie de diferitele cerinţe teoretice şi practice.

IV.4.1. Copolimeri statistici [3]

Este cunoscut faptul că policlorura de vinil este puţin solubilă în solvenţii organici obişnuiţi. Pentru a favoriza solubilitatea sa, de exemplu în esteri[2], se poate copolimeriza clorura de vinil cu acetatul de vinil. Astfel de copolimeri şi-au găsit aplicaţii mai ales în domeniul vopselelor.

Pentru a mări rezistenţa termică a polistirenului, se poate face apel la copolimerii statistici stiren-acrilonitril, pentru care o compoziţie în masă de 24% acrilonitril corespunde compoziţiei azeotrope a sistemului.

Copolimerizarea etilenei, fie cu acetatul de vinil, fie cu acrilaţi, permiţând să se împiedice cristalizarea, poate conduce la polimeri olefinici transparenţi.

Copolimerii butadienă-stiren acoperă aproape întregul domeniu de utilizări practice ale polimerilor amorfi [65].

- Copolimerul vulcanizat butadienă-stiren 75/25 (cu o compoziţie în

[2] Esterii: *R - COOR'*, derivaţi funcţionali ai acizilor. În afara grăsimilor, a căror importanţă în alimentaţie este cu totul deosebită, esterii sunt folosiţi în scopuri foarte variate: solvenţi, plastifianţi, esenţe cu diverse arome, la obţinerea unor acizi şi alcooli.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

masă de 75% polibutadienă şi 25% polistiren), cunoscut sub numele de cauciuc SBR, este unul din cauciucurile sintetice cel mai des utilizate la confecţionarea anvelopelor, prezentând o bună rezistenţă la abraziune.

- Copolimerul butadienă-stiren 30/70 (30% polibutadienă - 70% polistiren) se foloseşte sub formă de emulsii (cu adaos de pigmenţi) ca vopsea pe bază de apă sau (fără pigmenţi) ca strat de bază la coperirea cu lac a unor suprafeţe; la temperatura camerei acest copolimer formează o peliculă flexibilă şi rezistentă.

- Copolimerul butadienă-stiren 10/90 (10% polibutadienă - 90% polistiren) reprezintă un material plastic rigid, asemănător sticlei şi este folosit ca material termoplastic formativ.

În domeniul elastomerilor mai trebuie menţionaţi *copolimerii butadienă-acrilonitril*, cunoscuţi sub numele de cauciucuri NBR; aceste cauciucuri se caracterizează printr-o excelentă rezistenţă la solvenţi (benzină, apă).

Printre *elastomerii stabili la oxidare* se numără copolimerii de tipul:

- poliizobutilenă-poliizopren care este cauciucul butil şi
- polietilenă-polipropilenă EPR.

Slabul grad de nesaturare, introdus prin copolimerizare în "cauciucul butil" permite reticularea acestuia cu ajutorul agenţilor clasici de vulcanizare.

În domeniul *fibrelor*, şi mai ales al fibrelor acrilice, se disting copolimerii acrilonitrilului cu monomeri bazici (vinilpiridina) sau cu monomeri acizi (acidul acrilic), care permit să se ajusteze afinitatea pentru vopsele (afinitatea tinctorială).

IV.4.2. Copolimeri secvenţaţi [66], [67]

Structura şi proprietăţile particulare ale copolimerilor secvenţaţi, discutate pe larg în cuprinsul acestui capitol, au condus în ultimii ani la un mare număr de aplicaţii în care aceşti copolimeri intervin fie în stare pură, fie ca auxiliari.

Una din aplicaţiile comerciale cele mai importante ale copolimerilor secvenţaţi puri este aceea de "elastomeri cu reticulare termoreversibilă" de tip S-B-S (stiren-butadienă-stiren) [26].

Există, de asemenea, produşi similari pe bază de poliuretani, care comportă "secvenţe rigide" şi "secvenţe elastomere" şi care şi-au găsit aplicaţii ca fibre elastice.

Printre aplicaţiile în care copolimerii secvenţaţi intervin ca *auxiliari*, citäm:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- emulgatorii macromoleculari, mai ales cei pe bază de oxid de etilenă,
- stabilizatorii pentru spumele de poliuretan,
- aditivii pentru uleiurile de motor (copolimeri stiren-butadienă hidrogenaţi),
- agenţii de floculare,
- agenţii de dispersie pentru sarcini electrice sau pentru pigmenţi.

Un alt domeniu important în care copolimerii intervin ca auxiliari, este cel al *aliajelor de polimeri* [68].

Pentru aceste sisteme bifazice

poli A poli B

de exemplu, cele obţinute prin combinarea unei răşini şi a unui elastomer incompatibili, copolimerii secvenţaţi (sau grefaţi) copo A-B permit să se regleze:

- gradul de dispersie a unei faze în cealaltă,
- morfologia fazei dispersate,
- adeziunea dintre suprafeţele celor două faze.

O clasă de astfel de materiale, prezentând un interes particular, este aceea a polimerilor rezistenţi la şoc de tipul "polistiren şoc" sau răşini ABS.

IV.4.3. Copolimerii grefaţi [67]

Copolimerii grefaţi, adesea mai uşor de obţinut decât copolimerii secvenţaţi, au aplicaţii similare cu cele ale copolimerilor secvenţaţi.

Astfel, copolimerii grefaţi şi-au găsit aplicaţii ca *auxiliari*, mai ales la prepararea emulsiilor, a latexului şi a aliajelor de polimeri.

Menţionăm, în sfârşit, că aceşti copolimeri joacă un rol important în modificarea caracteristicilor de suprafaţă, de exemplu:

- ale fibrelor de carbon în scopul de a le conferi o compatibilitate crescută cu răşinile utilizate la fabricarea de materiale compozite[2] [69],
- ale fibrelor textile (lână, celuloză, poliamide etc.) pentru a dobândi caracteristici specifice (afinitate tinctorială, efecte antistatice etc.),
- ale pigmenţilor, pentru a facilita dispersia lor într-un polimer sau într-un solvent organic,
- a pieselor mulate din materiale plastice (politetrafluoretilenă, polietilenă etc.) cu scopul de a facilita operaţiile de lipire cu alte materiale.

[2] Un material compozit este format din mai mulţi compuşi elementari a căror asociere îi conferă un ansamblu de proprietăţi pe care nici unul din componenţi, luat separat, nu le posedă. De exemplu, o răşină încărcată cu fibre de carbon posedă o rezistenţă la tracţiune care poate fi de 100 de ori superioară celei a răşinii simple. Fibrele separate nu ar avea nici o coeziune între ele, iar un bloc de grafit ar prezenta proprietăţi încă şi mai slabe la tracţiune şi la forfecare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. L.M. Ionescu, Thèse, Université de Strasbourg, Strasbourg (1976).
2. L.M. Ionescu, C. Picot, R. Duplessix, M. Duval, H. Benoît, J.P. Lingelser, Y. Gallot, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1033 (1981).
3. G. Riess, Copolymérisation, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 3, G.F.P., Strasbourg (1980).
4. M. Girolamo, J.R. Urwin, Eur. Polym. J., 7, 693 (1971).
5. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoît, 13, 97 (1972).
6. L. M. Ionescu, I. Petrea, Rev. Roum. Phys., T. 23, 5, 457 (1978).
7. L. M. Ionescu, St. Cerc. Fiz., T. 31, 5, 459 (1979).
8. M. Duval, C. Picot, M. Benmouna, H. Benoît, J. Phys. Paris, 49, 1963 (1988).
9. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Makromol. Chem., 160, 301 (1972).
10. C. Price, J.D.G. McAdam, T.P.Lally, D. Woods, Polymer, 15, 228 (1974).
11. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, F. Husson, Acta Crystallogr., 13, 660 (1960).
12. L. Georgescu, I. Petrea, D. Borşan, Fizica stării solide, Ediţia a II-a, E.D.P., Bucureşti (1982).
13. A. Skoulios, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 62, 201 (1992).
14. A. Skoulios, G. Finaz, J. Chim. Physicochim. Biol., 59, 473 (1962).
15. G. Tsouladze, A. Skoulios, J. Chim. Phys, 60, 626 (1963).
16. H. Ailhaud, Y. Gallot, A. Skoulios, Kolloid Z. Z. Polym., 248, 889 (1971).
17. J. Dulgoz, A. Keller, E. Pedemonte, Kolloid Z. Z. Polym., 242, 1125 (1970).
18. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Cristals, Clarendon Press, Oxford (1974).
19. A. Skoulios, Block and Graft Copolymers, Syracuse University Press, Syracuse, New York, 121 (1973).
20. A. Skoulios, Advances in Liquid Cristals, 10, 169 (1975).
21. L. M. Ionescu, A. Skoulios, Makromol. Chem., 127, 94 (1969).
22. P. Grosius, Y. Gallot, A. Skoulios, Makromol. Chem., 127, 94 (1969).
23. A. Skoulios, G. Finaz, C. R. Acad. Sci. Paris, 252, 3467 (1961).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

24. G. Tsouladze, A. Skoulios, J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol., 60, 626 (1963).
25. P. Grosuis, Y. Gallot, A. Skoulios, Makromol. Chem., 132, 35 (1970).
26. M. J. Folkes, A. Keller, F. P. Scalisi, Polymer, 12, 793 (1971).
27. G. E. Wardell, D. C. Douglas, V. J. Brierty, Polymer, 17, 41 (1976).
28. M. J. Folkes, A. Keller, J. Polym. Sci., Phys., 14, 883 (1976).
29. L. M. Ionescu, Analele Univ. Bucureşti (Fizică), XXVII, 35 (1978).
30. L. M. Ionescu, C. Picot, A. Skoulios, H. Benoît, Main Lectures Presented at the 27th International Symposium on Macromolecules, Strasbourg, H. Benoît, P. Rempp, eds., Pergamon Press, Oxford (1982).
31. G. Hadziioannou, C. Picot, A. Skoulios, L. M. Ionescu, A. Mathis, R. Duplessix, Y. Gallot, Macromolecules, 15, 263 (1982).
32. L. M. Constantinescu, Rom. Journ. Phys., vol. 39, 2, 167 (1994).
33. G. Hadziioannou, A. Mathis, A. Skoulios, Colloid & Polym. Sci , 257, 136 (1979).
34. L. M. Ionescu, I. Petrea, E. Barna, Analele Univ. Bucureşti (Fizică), XXIX, 81 (1980).
35. H. Benoît, G. Hadziioannou, Macromolecules, 21, 1449 (1988).
36. H. Benoît, M. Benmouna, W. L. Wu, Macromolecules, 23, 1511 (1990).
37. L. M. Ionescu, M. Cojocaru, Analele Univ. Bucureşti (Fizică), XXXIII, 77 (1984).
38. I. Petrea, L. M. Ionescu, E. Barna, Fizica polimerilor. Metode de analiză fizico-structurală, Editura Univ. Bucureşti, Bucureşti (1981).
39. L. M. Ionescu, I. Petrea, I. Ionescu-Bujor, I. Demetrescu, Makromol. Chem., 184, 1005 (1983).
40. M. Cojocaru, Metode experimentale în fizica polimerilor, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1988).
41. W. H. Stockmayer, M. Rinfert, R. Rivest, J. Chem. Phys., 20, 523 (1952).
42. W. Bushuk, H. Benoît, Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
43. W. Bushuk, H. Benoît, C. R. Acad. Sci. Paris, 246, 3167 (1958).
44. Light Scattering from Polymer Solutions, Chap. 11, B. Huglin, ed., Academic Press, New York (1972).
45. M. Leng, H. Benoît, J. Chim. Phys., 58, 480 (1961).
46. H. Benoît, C. Wippler, J. Chim. Phys., 57, 524 (1960).
47. M. Leng, H. Benoît, J. Polym. Sci., 57, 263 (1962).
48. M. Leng, H. Benoît, J. Chim. Phys., 59, 929 (1962).
49. V. F. Turchin, Slow Neutrons, Isr. Prog. Sci. Trans. Ltd. (1968).
50. I. I. Gurevich, L. V. Tarasov, Low Energy Neutron Physics, North

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Holland Publish. Co., Amsterdam (1968).
51. G. E. Bacon, Acta. Cryst., A 28, 357 (1972).
52. Tables of MIT, collected by G. Sholl (1972).
53. J. P. Cotton, H. Benoît, J. Phys., T36, 9, 905 (1975).
54. L. M. Ionescu, Analele Univ. Bucureşti (Fizică), XXVIII, 81 (1979).
55. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093 (1948).
56. P. Debye, Technical Report C. R. 637, Office of Rubber Research (1945).
57. A. Guinier, G. Fournet, Small Angle Scattering of X Rays, J. Wiley, New York (1955).
58. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York (1979).
59. L. M. Ionescu, C. Picot, M. Duval, R. Duplessix, H. Benoît, J. P. Cotton, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 19, 1019 (1981).
60. M. Duvall, Thèse de spécialité, Université de Strasbourg (1974).
61. M. Leng, Thèse, Université de Strasbourg (1962).
62. P. Cordier, J. Chem. Phys., 63, 78 (1966).
63. P. G. de Gennes, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 15, 623 (1977).
64. I. N. Serdyuk, B. A. Fedonov, Polym. Lett. Ed., 11, 645 (1973).
65. I. Petrea, L. M. Ionescu, Fizica elastomerilot. Reologie, E. D. P., Bucureşti (1981).
66. A. Noshay, J. E. McGrath, Block Copolymers, Academic Press (1977).
67. G. Riess, Progr. Colloid. Polym. Sci., 57, 262 (1975).
68. Introduction à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 6, Mélanges de Polymèrs, G. F. P. (1988).
69. Introduction à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromolécculaires, vol. 7, Matériaux composites à base de polymères, G. F. P. (1989).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul V

STRUCTURI SUPERMOLECULARE PARŢIAL ORDONATE. POLIMERI CRISTALINI.

V.1. Natura cristalinităţii în polimeri [1], [2]

V.1.1. Structura bifazică a polimerilor solizi

În general, polimerii, care reprezintă iniţial solide izotrope, se pot împărţi în două categorii: *amorfi* şi *semicristalini*.

Polimerii amorfi, ai căror reprezentanţi tipici sunt polistirenul atactic şi polimetacrilatul de metil, nu sunt ordonaţi, în timp ce polimerii semicristalini (polietilena, polipropilena, poliamidele etc.) au un grad de ordonare avansat.

Considerarea polimerilor amorfi ca structuri dezordonate, asemănătoare lichidelor, nu este după unii autori justificată [3]. Kargin [4], utilizând microscopia electronică, demonstrează că şi în polimerii amorfi este posibilă agregarea macromoleculelor în fascicule de lanţuri. Se poate considera că şi în acest caz există o unitate structurală de bază - fasciculul molecular ce poate, sau nu să includă unele lanţuri cutate. Dacă se postulează existenţa acestor fascicule, trebuie să se accepte că între ele există material amorf veritabil. Presupunerea că în polimerii amorfi există regiuni mai mult sau mai puţin ordonate, constituie punctul de plecare în explicarea mecanismului procesului de orientare.

Polimerii cristalini sunt în realitate doar parţial cristalini, fapt dovedit prin difracţia razelor X [5]. Ei se numesc mai corect polimeri semicristalini.

După diagramele de difracţie de raze X, este evident că polimerii care dau interferenţe cristaline trebuie consideraţi ca fiind formaţi din regiuni în care atomii macromoleculelor sunt ordonaţi în reţea şi regiuni dezordonate; aceste zone sunt numite respectiv domenii cristaline sau *cristalite* şi domenii amorfe.

Examinarea la microscop a unui polimer care cristalizează, pune în evidenţă existenţa unor formaţiuni asimilabile cristalelor din substanţele micromoleculare cristaline, lipsite însă de feţe şi muchii regulate. Aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formaţiuni, aşa după cum rezultă din examinarea unor roentgenograme obţinute la analiza structurală a polimerilor, prezintă o pronunţată ordine intimă, asemănându-se prin aceasta cu microcristalele tipice pentru mediile solide cristaline. Se deduce din studiul inelelor de difracţie a razelor X că dimensiunile formaţiunilor caracteristice structurilor polimere cristaline, inaccesibile microscopiei optice, sunt de ordinul a câteva sute de angström. În cristalografia fizică a polimerilor aceste microdomenii ordonate sunt cunoscute mai ales sub denumirea de cristalite, evitându-se folosirea termenului "cristal". Forma cristalitelor este considerată mai mult sau mai puţin cilindrică, dispunerea catenelor în cristalit fiind paralelă cu axa cilindrului. Cristalitele reprezintă deci microdomenii în care catenele polimere sunt dispuse paralel şi care prezintă unele proprietăţi asemănătoare cristalelor, fără a avea însă feţe de simetrie nete şi nici dimensiunile cristalelor.

Cristalitele nu constituie elemente discrete în interiorul solidului macromolecular. Deoarece dimensiunile cristalitelor sunt mult mai mici decât lungimea medie a catenelor macromoleculare în stare perfect întinsă, s-a ajuns la concluzia că într-un polimer semicristalin aceeaşi catenă macromoleculară poate trece de mai multe ori prin cele două faze, cristalină şi amorfă, ceea ce arată că cele două faze sunt indisolubil legate între ele. Într-adevăr, nu s-a reuşit niciodată să se separe, printr-o fracţionare care nu produce degradare, părţile cristaline şi amorfe ale unui polimer.

În timp ce în cristalite catenele sunt dispuse ordonat şi compact, în spaţiile intercristaline acestea prezintă împletiri şi încolăciri, ansamblul fiind asemuit cu un compozit (matrice amorfă ranforsată cu elemente cristaline). Sistemul este bifazic nestaţionar, faza amorfă considerată un lichid suprarăcit, departe de echilibrul său termodinamic, ca urmare a vâscozităţii ridicate, a împletirilor catenare şi a faptului că majoritatea macromoleculelor sunt incluse în mai mult decât un cristalit, situaţie care nu permite transformarea sistemului într-o fază cristalină stabilă. Orice fel de modificări mecanice sau termice în una din cele din două faze determină schimbări corespunzătoare în cealaltă fază.

Se consideră deci că *un polimer înalt nu poate fi complet cristalin (100%)*, fapt confirmat şi de studiile roentgenografice.

Coexistenţa celor două faze şi faptul că o catenă polimeră traversează aceste faze de mai multe ori, constituie ideile de bază ale morfologiei polimerilor semicristalini.

Polimerii amorfi sau parţial cristalizaţi trec, prin întindere, într-o stare orientată, cristalină, stabilă, care manifestă fenomenul de dublă refracţie a luminii şi de anizotropie a proprietăţilor fizice şi mecanice la fel cu corpurile cristaline obişnuite. Cauciucul natural, de exemplu, prin întindere la

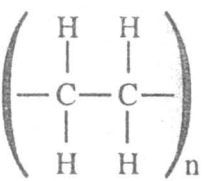
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatura camerei cristalizează asemănător procesului de răcire sub 0°C, cristalitele formate fiind orientate paralel cu direcţia de tracţiune.

V.1.2. Factori influenţi ai cristalinităţii polimerilor

Cristalinitatea unui polimer depinde de tratamentul termic la care este supus un eşantion. În particular, pentru polimerul adus în prealabil în stare topită, viteza de răcire determină importanţa cristalinităţii. Foarte redusă în cazul unei răciri rapide, cristalinitatea devine importantă atunci când răcirea este lentă. [6].

Din punct de vedere molecular, cristalinitatea unui polimer depinde de *forma catenei macromoleculare*. O mare simetrie fiind favorabilă aranjării regulate a atomilor, este normal ca polimerii vinilici liniari şi simetrici, cum este de exemplu polietilena:



să poată cristaliza cu uşurinţă, atingând un grad ridicat de cristalinitate (cca. 80%).

Volumul mic al atomilor de hidrogen nu împiedică, în acest caz, orientarea macrolanţurilor de polietilenă. În plus, forma de zig-zag a moleculelor de polietilenă permite o împletire mai compactă în reţeaua cristalină, astfel încât fiecare element al catenei se poate aşeza la distanţa cea mai convenabilă faţă de părţile învecinate.

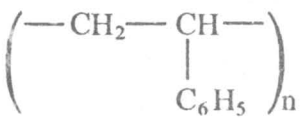
Dacă însă în lungul catenei macromoleculare se găsesc *catene laterale* (catenă macromoleculară puternic modificată), ele împiedică orientarea catenelor principale, indispensabilă pentru reţeaua cristalină: astfel, polimerii sintetici tridimensionali (fenoplaste, aminoplaste, unele tipuri de răşini) sunt în general corpuri amorfe.

Un alt factor deosebit de important pentru cristalinitatea unui polimer este *regularitatea sterică în lungul lanţului macromolecular*. După cum se ştie (cap. III) polimerii vinilici disimetrici de tipul:

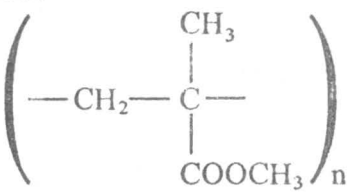
$$(-CH_2-CAB-)_n$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pot să prezinte iregularităţi structurale determinate de diferitele moduri de orientare spaţială a substituenţilor A şi B în raport cu planul care conţine lanţul carbocatenar principal, presupus complet întins. Astfel, *polimerii atactici* în care această orientare se face la întâmplare, nu prezintă nici o ordine intramoleculară şi *sunt de obicei amorfi* ca, de exemplu, polistirenul atactic:



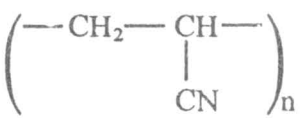
sau polimetacrilatul de metil:



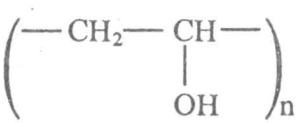
Pe lângă atacticitatea catenelor polimere, volumul mare al grupării fenil (C_6H_5) din polistiren sau al substituenţilor CH_3 şi CO_2CH_3 din polimetacrilatul de metil împiedică orientarea şi împachetarea catenelor macromoleculare, determinând structura de fază total amorfă a acestor polimeri.

Observăm totuşi că stereoregularitatea nu este totdeauna esenţială, dacă macromoleculele se pot împacheta cu uşurinţă. Astfel, polimerii vinilici disimetrici de tipul:

cu substituenţi A şi B puţin voluminoşi posedă uneori o cristalinitate parţială, disimetria motivelor monomere fiind în acest caz mai mică. De exemplu, poliacrilonitrilul:



şi alcoolul polivinilic:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pot cristaliza, chiar dacă sunt atactici, deoarece grupele cian (CN) şi hidroxilice (OH) sunt puţin voluminoase.

Polimerii stereoregulaţi (izotactici şi sindiotactici) *prezintă o puternică cristalinitate.*

Polistirenul izotactic, obţinut prin cataliză stereospecifică, se caracterizează printr-un înalt grad de cristalinitate, deşi grupările fenil (C_6H_5) sunt voluminoase. Tot prin cataliză stereospecifică, polimetacrilatul de metil poate fi obţinut sub o formă relativ cristalizată, cu toate că substituenţii CH_3 şi CO_2CH_3 sunt voluminoşi. Aceasta arată că modul de învecinare şi mobilitatea grupelor laterale joacă doar un rol secundar în cristalinitate; aceşti doi factori pot jena formarea unei structuri cristaline, dar nu o împiedică. De cele mai multe ori, stereoregularitatea duce la apariţia sau la creşterea cristalinităţii unui polimer, conferindu-i o temperatură de topire mai ridicată şi proprietăţi mecanice deosebite. În practică, această ameliorare a proprietăţilor a fost aplicată polipropilenei izotactice utilizată ca material plastic şi ca fibre textile.

Importanţa regularităţii lanţurilor macromoleculare pentru procesul de cristalizare a polimerilor explică *starea amorfă a majorităţii copolimerilor statistici*. Problema se pune în mod diferit pentru *bloc-copolimeri*, care prezintă o ordine intramoleculară în lungul aceleiaşi secvenţe. Aceşti copolimeri *pot cristaliza parţial*, cu condiţia ca unul din monomerii prezenţi să dea homopolimeri cristalizabili. Gradul de cristalinitate depinde, în acest caz, de lungimea secvenţelor, fiind cu atât mai ridicat cu cât secvenţele sunt mai lungi.

V.1.3. Conformaţia cea mai probabilă a unei macromolecule izolate în polimerii solizi

Macromoleculele prezintă o puternică anizotropie datorată dimensiunilor lor (diametrul egal cu câţiva angström şi lungimea în stare întinsă de 10^4 ori mai mare). Concomitent există, în cazul polimerilor, o anizotropie accentuată a forţelor de coeziune (legături covalente, forţe Van der Waals, legături de hidrogen etc.). Acestea influenţează nu numai structura în stare lichidă şi morfologia în stare solidă, ci şi proprietăţile mecanice în ambele faze.

Se cunoaşte că legăturile covalente din catena principală sunt suficient de puternice pentru a caracteriza entitatea catenei de polimer, ele având rolul de bază în crearea legăturilor primare de-a lungul catenei.

Legăturile dintre catene, de interacţie secundară de tipul Van der Waals, sau legăturile de hidrogen, sunt mult mai slabe (de ordinul 1 kcal/mol, respectiv de 10 kcal/mol). Este deci evident că în cazul împachetării, caracteristică stării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cristaline, polimerul este puternic anizotrop, având legături covalente puternice în lungul catenei şi legături secundare slabe pe direcţia transversală faţă de aceasta.

Forţele de interacţie secundare favorizează, din punct de vedere energetic, anumite conformaţii macromoleculare faţă de altele. În timp ce forţele intracatenare realizează unele corelaţii pe distanţe scurte între segmentele succesive de-a lungul lanţului macromolecular carbocatenar, interacţiile intermoleculare, acţionând pe porţiuni mai mari ale catenei, au tendinţa de a realiza conformaţii mai compacte, în comparaţie cu conformaţia statistică neperturbată. Forţele intermoleculare impun restricţii cu efecte de împachetare ale macromoleculelor vecine pe un domeniu mai larg. În aceste condiţii de regrupare şi împachetare, împiedicările sterice cresc, la acestea adăugându-se şi forţele de respingere la scurtă distanţă dintre atomi.

Rezultă că o conformaţie total întâmplătoare este sau imposibilă sau foarte puţin posibilă [7]. *Conformaţia elicoidală* determinată numai de forţe de valenţă secundare şi care operează în domeniul unor legături macromoleculare foarte apropiate, are o suprafaţă relativ mare.

Conformaţiile macromoleculare răsucite sau *pliate* permit acţiunea forţelor secundare Van der Waals pe porţiuni mai mari ale catenei, din care cauză energia potenţială la suprafaţă este mai scăzută. Aşa se explică tendinţa moleculelor de proteine de a realiza forma globulară care are cel mai scăzut potenţial energetic.

În cazul unor conformaţii elicoidale ale unor catene vecine împachetate strâns, forţele intermoleculare Van der Waals contribuie la menţinerea (stabilitatea) pe distanţe mari a conformaţiei acestora, deoarece compensează într-o măsură mai mare lipsa interacţiunilor intramoleculare pe asemenea domenii.

Toate condiţiile necesare realizării unor structuri ordonate la distanţă le întruneşte procesul de cristalizare, eficienţa fiind cu atât mai ridicată cu cât forţele intermoleculare secundare sunt mai puternice, această situaţie fiind valabilă mai ales în cazul legătu.ilor de hidrogen.

Polimerii izotactici având o dispunere suficient de uniformă a grupelor laterale în catena principală şi o conformaţie elicoidală stabilă sunt capabili să cristalizeze deoarece asigură dezvoltarea maximă a unor interacţiuni de tip Van der Waals între catenele vecine.

Prin urmare, asamblarea polimerilor într-o reţea cristalină presupune, cu excepţia unor cazuri particulare:

a) o configuraţie regulată a motivelor monomere care să permită

b) o conformaţie elicoidală a lanţurilor şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) o împachetare favorabilă din punct de vedere energetic.

Conformaţia şi configuraţia moleculară

Formarea unei conformaţii elicoidale necesită o structură chimică şi stereochimică regulată. Acesta este motivul pentru care polimerii atactici nu pot, în general, să cristalizeze (de exemplu polistirenul atactic).

Pentru un polimer dat, pot exista două sau mai multe conformaţii elicoidale stabile, ceea ce constituie o primă cauză a *polimorfismului* cristalin (legat de *conformaţie*), cu tranziţie (uneori reversibilă) de la o formă la alta (de exemplu politetrafluoretilena, elice 13_6 la $T < 19°C$ şi elice 15_7 la $T > 19°C$ [8]).

Împachetarea lanţurilor macromoleculare

Pentru o aceeaşi conformaţie a lanţului macromolecular sunt posibile mai multe moduri de împachetare de energii apropiate, ceea ce constituie o a doua cauză a *polimorfismului* cristalin [9].

V.2. Morfologia domeniilor cristaline [10]

În paragrafele precedente, studiul cristalinităţii polimerilor a fost abordat din punct de vedere pur molecular. Celălalt aspect al cristalinităţii îl constituie organizarea porţiunilor cristaline din polimeri. Studiile experimentale de microscopie optică şi microscopie electronică au furnizat o serie de rezultate pe baza cărora s-au elaborat diferite teorii cu privire la morfologia polimerilor cristalizabili.

V.2.1. Modele ale formaţiunilor cristaline din polimeri

În scopul explicării proprietăţilor fizice ale polimerilor cristalini au fost propuse diverse modele care au încercat să clarifice structura formaţiunilor cristaline. Evoluţia şi perfecţionarea acestor modele şi a teoriilor aferente lor au fost marcate de noile tehnici de investigare, îndeosebi microscopia electronică.

Cel mai vechi model, propus în secolul trecut, este cel *micelar* al lui Nägeli. Conform acestui model, un polimer semicristalin este format din elemente cristaline (*micele*) încorporate într-un material intermicelar sau substanţă de o natură nespecificată (fig. V.1).

Modelul tradiţional în explicarea proprietăţilor polimerilor cristalini, numit de unii autori modelul "*micelei cu franjuri*" [11] are în vedere participa-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

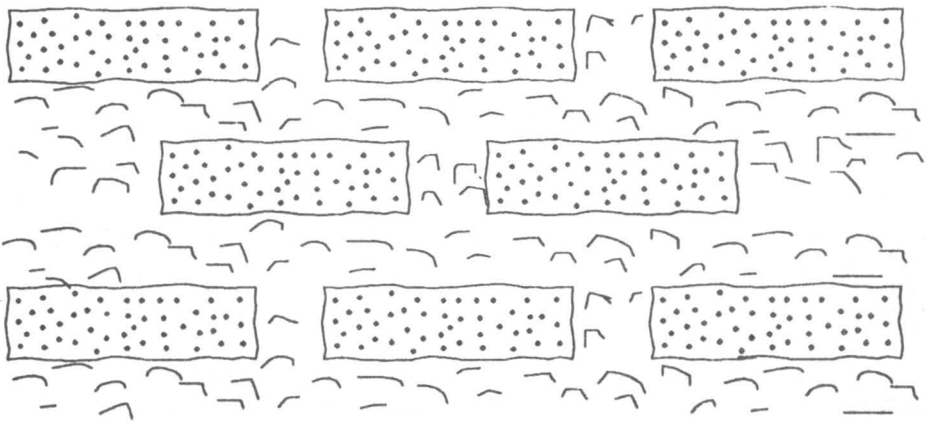


Fig. V.1. Reprezentarea schematică a modelului micelar.

rea aceluiaşi lanţ macromolecular la mai multe domenii cristaline şi amorfe succesive, trecerea de la unele la altele fiind gradată; conform acestui model, un polimer cristalizat este constituit dintr-o singură fază în interiorul căreia lanţurile polimere sunt dispuse local în mod regulat (fig. V.2).

Fig. V.2. Reprezentarea schematică a modelului "micelei cu franjuri".

Concepţia micelelor cu franjuri a găsit o susţinere în explicarea cristalizării prin întindere a cis-poliizoprenului natural, care în mod normal este amorf. Se consideră că prin întindere se realizează zone locale de aliniere (ordonare) a catenelor polimerilor, care în mod normal sunt încolăcite şi împletite. Macromoleculele care străbat atât formaţiuni cristaline cât şi regiuni

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amorfe păstrează caracterul unitar al polimerului, menţinând împreună cele două faze, de unde rezultă şi capacitatea sa de revenire elastică după îndepărtarea efortului de deformare.

Acelaşi model poate explica anumite proprietăţi ale fibrelor şi filmelor trase (etirate), care realizează de asemenea o cristalinitate mărită, datorită unei orientări aproape complete a catenelor macromoleculare în direcţia efortului de prelucrare.

Modelul "micelei cu franjuri" a sugerat ideea existenţei unor regiuni cu nivele intermediare de ordonare. Se consideră astfel că între micelă şi marginile acesteia (în vecinătate) nu poate exista o trecere bruscă de la o structură perfect ordonată la una complet dezordonată, ci ar exista o descreştere gradată a ordinii moleculare a micelelor până la starea amorfă. Această idee este întărită de studiile roentgenografice efectuate pe polietilenă, care au arătat că atunci când zonele cristaline se topesc, la suprafeţele marginale ale celor două zone, cristalină şi amorfă, apare o densitate ceva mai mare decât cea corespunzătoare zonelor complet amorfe. Această distribuţie gradată a ordonării regiunilor polimere, deşi nu a fost acceptată ca atare de oamenii de ştiinţă, a fost totuşi utilizată la interpretarea unor date experimentale care nu atestau structurile complet cristalină sau complet amorfă în cazul fibrelor.

Studiile efectuate în domeniul fibrelor naturale, îndeosebi prin microscopie electronică, au identificat *formaţiuni fibrilare* sau *microfibrilare*, reprezentând de fapt micele cristaline, ceea ce a condus la *modelul fibrilar* [12], în care formaţiunile fibrilare cu franjuri înlocuiesc micelele cu franjuri (fig. V.3). În acest model, fibrilele cristaline sunt situate de-a lungul fibrei, anumite catene ale polimerului trecând de la o fibră la alta şi formând astfel franjuri caracteristice regiunii amorfe.

Fig. V.3. Modelul structurii fibrilare cu franjuri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Unii autori au sugerat că anumite fibre pot fi constituite dintr-un ansamblu de fibrile cristaline separate, fără zone amorfe [13].

Modelele menţionate mai sus presupun existenţa a două faze în structura polimerilor cristalini. Un punct de vedere extrem îl constituie *modelul paracristalului*, propus mai recent. În teoria elaborată pe baza acestui model, diagrama de raze X a unei probe de polimer cristalin se explică în termenii unei dezordini statistice, regiunile amorfe constituind mici defecte ale unei reţele. Se admite astfel existenţa unei structuri locale cristaline cu o uşoară dezordine, dar nu se mai poate regăsi structura ordonată la mare distanţă.

Modelul cu defecte disrtibuite, în care nu există fază amorfă, spectrul de difuzie fiind atribuit în totalitate defectelor de la suprafaţa şi din interiorul cristalului, se poate aplica, cu oarecare aproximaţie, polimerilor înalt cristalini stereoregulaţi, cum sunt polietilena de înaltă presiune şi poliometilena.

Polimerii cu cristalinitate mai scăzută cum sunt poliuretanii, poliesterii şi poliamidele sunt reprezentaţi mai bine prin modelul bifazic.

Cei mai mulţi polimeri cristalini se situează între aceste extreme, având zone cristaline de dimensiuni limitate şi care posedă o anumită ordonare datorită restricţiilor impuse de regiunile cristaline.

În general, concepţiile actuale asupra structurii polimerilor cristalini mai fac uz de concepţia micelară în cazul polimerilor slab cristalini şi de cea a paracristalinităţii în cazul polimerilor prezentând un grad mediu de cristalinitate. În cazul polimerilor înalt cristalini prima teorie este practic exclusă, cealaltă fiind într-o anumită măsură acceptabilă.

În aceeaşi probă de polimer pot coexista diferite formaţiuni cristaline, cele mai importante fiind: *sferolitele*, *fibrilele*, *monocristalele*.

Studierea monocristalelor formate în soluţie diluată a condus la apariţia, în perioada anilor 1957-1960 a unui nou model al structurii polimerilor cristalini [14]. S-a impus în acest cadru noţiunea de *pliere a lanţurilor*, valabilă şi pentru polimerii cristalizaţi pornind din starea topită [15].

Potrivit acestui model, macromoleculele ar fi pliate, paralelizându-se pe mai multe porţiuni din lungimea lor, acestea constituind domeniile cristaline. Regiunile amorfe ar corespunde zonelor de bucle de pliere ale lanţurilor macromoleculare. Diferenţa principală faţă de modelul micelei cu franjuri constă în faptul că domeniile cristaline nu mai sunt formate din porţiuni ale unor macromolecule diferite ci din porţiuni ale aceleiaşi macromolecule (fig. V.4).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

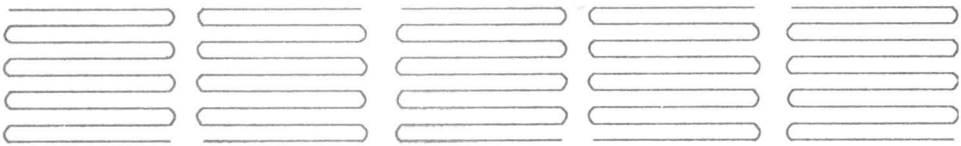


Fig. V.4. Modelul lanţurilor macromoleculare pliate.

Se pare totuşi că cele două modele se aliază, aceeaşi macromoleculă putând să participe la mai multe regiuni pliate diferite (fig. V.5). Modelul prezentat în figura V.5 poate evolua către unul din cele două modele menţionate, în funcţie de natura polimerului respectiv [16].

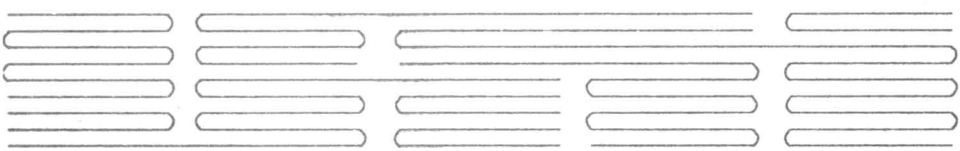


Fig. V.5. Variantă a modelului lanţurilor macromoleculare pliate.

V.2.2. Structura sferolitelor

O categorie aparte de formaţiuni cristaline în structurile macromoleculare o constituie sferolitele. Prezenţa sferolitelor a fost remarcată încă din anul 1937 de Staudinger în polioxietilenă; mai târziu, în 1945, aceste formaţiuni cristaline au fost observate şi studiate în structura polietilenei [17].

Sferolitele sunt agregate formate din cristalite mici, ajungând până la mărimi de ordinul a câteva sutimi de milimetru. În prezent sunt cunoscute aşa-numitele sferolite- gigant, care ating în unele cazuri dimensiuni de câţiva milimetri, ceea ce permite studiul amănunţit al structurii lor individuale.

După cum indică şi denumirea ei, sferolita care ia naştere în procesul de răcire din polimerul în stare topită, are o formă aproximativ sferică pe care şi-o păstrează până la ciocnirea cu alte sferolite.

Grupările sau agregatele cristaline sferolitice au fost observate în lumină polarizară, având spectrul caracteristic "crucii de Malta", care indică *structura sa specific radială* (Fig. V.6).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig. V.6. Sferolite în curs de creştere într-o lamă subţire de polioxietilenă, observate la microscop polarizant între nicoli încrucişaţi ($G \approx 100$) (după A.J. Kovacs, C.R.M., Strasbourg) [18].

Măsurătorile în lumină polarizată au mai arătat, pe lângă structura radială şi detalii de finețe, caracterizate în unele situaţii de spectre "maltese" dispuse în zig-zag şi a unor spectre inelare concentrice suprapuse spectrului "maltese" obişnuit (fig. V.7), care au condus la concluzia *structurii fibrilare radiale a sferolitelor, unităţile fibrilare fiind dispuse elicoidal.*

Fig. V.7. Structura sferolitică într-un film de polietilenă observată la microscop polarizant. Inelele concentrice corespund dispunerii elicoidale a fibrilelor ($G = 330$) (după A.J. Kovacs, C.R.M., Strasbourg) [18].

Examinarea cu raze X a sferolitelor a arătat *poziţionarea perpendiculară a catenelor faţă de unităţile radiale*, adică o *orientare tangenţială în interiorul sferolitelor.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structura fină a sferolitelor şi mecanismul creşterii lor au fost elucidate în special de Keller şi colaboratori [20, 21, 22].

V.2.2.1. Mecanismul formării şi creşterii sferolitelor

Aplicarea microscopiei optice şi a celei electronice la studierea modului în care iau naştere şi se dezvoltă sferolitele într-un polimer cristalin a condus la constatarea că nucleul iniţial de cristalizare se dezvoltă într-o unitate fibrilară centrală, care apoi, în procesul de creştere, se ramifică pe distanţe şi la unghiuri regulate în *noi fibrile, ce se dispun radial* în raport cu nucleul din care s-au format (fig. V.8). Ca urmare a restricţiilor impuse de geometria macromoleculară şi a modului de creştere asupra unghiurilor de ramificare, fibrilele iniţiale se dezvoltă în grupări răsucite şi divergente, forma finală sferolitică fiind realizată în realitate numai de acele ramificaţii care se pot dezvolta pe direcţia radială faţă de nucleul de bază [20].

Fig. V.8. Stadiul iniţial al unei sferolite de polihexametilen adipamidă în curs de creştere ($G = 3700$) (după A. Keller, Stuart [19]).

Examinarea unei probe de polioxietilenă la microscop polarizant, scoate în evidenţă, în condiţii de cristalizare, atât momentul apariţiei germenului cristalin, cât şi *diferitele etape ale dezvoltării sferolitei*. Dacă se încălzeşte o asemenea probă până la 80-90°C şi apoi se lasă să se răcească lent, se constată că procesul de cristalizare începe cam pe la 50°C, adică la o temperatură cu circa 16° mai mică decât temperatura de topire a polioxietilenei. În figura V.9 sunt prezentate câteva din etapele formării unei sferolite în procesul de cristalizare [23].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

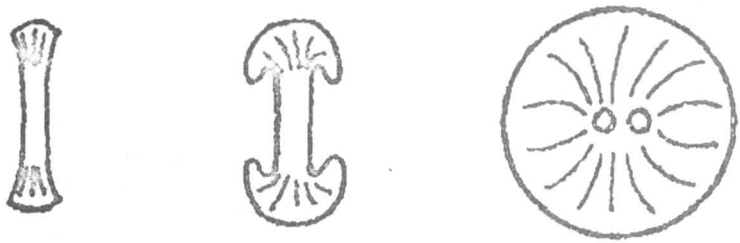


Fig. V.9. Unele etape ale formării sferolitei: a) germenele baghetă; b) pachetul-fibrile; c) sfera fibrilară.

În stadiul iniţial al formării sferolitei, nucleul cristalin are un diametru de ~ 10^4 Å, aşa cum rezultă din unele date de microscopie electronică. Forma geometrică a sferolitei se schimbă în procesul creşterii acesteia, evoluând de la germenele-baghetă şi pachetul-fibrile până la sfera fibrilară.

În procesul de formare a sferolitelor, *fascicolele fibrilare răsucite, care urmează direcţia radială într-o geometrie elicoidală*, (fig. V.10) pot fi conţinute atât în agregatul elicoidal cât şi în afara acestuia, din care cauză, pe măsura dezvoltării lor divergente, acestea din urmă permit crearea unui spaţiu care este umplut de o altă formaţie elicoidală intermediară, formată din asocierea fibrilelor libere rezultate din fascicolele fibrilare în creştere; în felul acesta se realizează şi se menţine compactă structura sferolitei, creşterea sa fiind însă limitată de interferenţa cu sferolitele vecine, de asemenea în creştere. De aceea, în cazul cristalizării la temperaturi ridicate, când iau naştere un număr mai redus de nuclee, rezultă sferolite de dimensiuni mai mari, spre deosebire de cristalizarea la temperaturi reduse când se formează un număr foarte mare de sferolite de dimensiuni mici. Măsurători de cinetică de cristalizare izotermă efectuate prin microscopie optică şi difuzia radiaţiei laser la unghiuri mici pe probe de polietilenă de înaltă densitate confirmă creşterea formaţiunilor cristaline sferolitice cu plierea macrolanţurilor [25].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

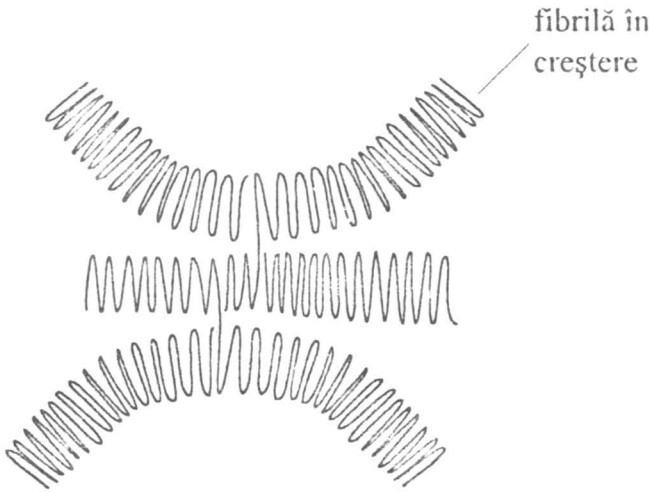


Fig. V.10. Creşterea nucleului sferolitic prin monocristale lamelare [24].

V.2.2.2. Structura fibrilară

Fibrilele sunt cristaline, însă conţin şi defecte ca dislocări de material, capete de catenă, impurităţi chimice şi altele, care contribuie într-o oarecare măsură la creşterea conţinutului fazei amorfe. Majoritatea acestor defecte pot proveni din împletirile catenare care nu au fost încorporate în procesul de creştere a fibrilelor sau au fost respinse din acestea datorită naturii lor chimice (segmente de catenă atactică, catene cu masă moleculară mică), incompatibilă cu structura cristalină.

Din analiza morfologică a structurii fibrilare a rezultat *structura lamelară a fibrilei*, difracţia electronică arătând o orientare a catenelor paralelă cu lăţimea lamelei. Creşterea fibrilei lamelare se poate face numai în direcţia axei lungi, deoarece având nucleu comun cu alte fibrile, dezvoltarea laterală este împiedicată de vecinii săi. Fibrila lamelară nu poate fi considerată ca o entitate cristalină, ci ca o componentă a agregatelor cristaline fibrilare, respectiv a sferolitei; dimensiunile sale se situează în domeniul de $10^2 - 10^4$ Å [26].

Relativ recent s-au descoperit şi *fibrile intercristaline*, cu lungimea de 1 μm sau mai mult şi lăţimi de 30-300 Å, care leagă fibrilele lamelare în agregatul sferolitic [27]. După cum se poate constata din figura V.11, orientarea catenelor este, de această dată, pe lungimea fibrilei intercristaline. Se consideră că formarea fibrilelor intercristaline are loc prin includerea iniţială a unei catene

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în două fibrile lamelare separate, care constituie suportul pe care se depun apoi noi catene de polimer.

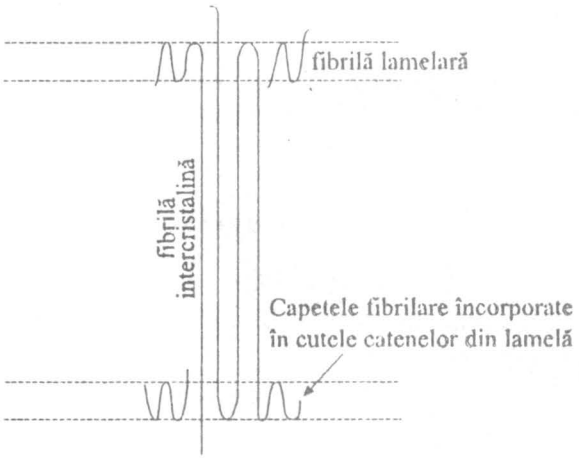


Fig. V.11. Fibrile intercristaline [24].

V.2.2.3. Modelul cvasistructural al unei sferolite

Din cele arătate mai sus rezultă că în aceeaşi probă dintr-un polimer pot coexista diferite formaţiuni cristaline. Există polimeri în a căror structură intră sferolite cu subsructură fibrilară, prezentând totodată şi cristalite. În funcţie de prioritatea de apariţie a formaţiunilor cristaline de tipul sferolitelor sau al cristalitelor, sau după preponderenţa unui tip cristalin, se poate cunoaşte caracterul dezvoltării structurii examinate.

Se poate imagina un model care să reprezinte o generalizare a structurii unei probe polimere susceptibilă de a conţine concomitent diverse formaţiuni structurale. În figura V.12 este redat schematic modelul generalizat al unei sferolite în care se disting, pe lângă nucleul de cristalizare, fibrile, cristalite, defecte şi interstiţii cu fază amorfă.

După unii autori [23], în probele polimere cu concentraţie ridicată de nuclee de cristalizare, acestea pot fi considerate alături de celelalte elemente din structura sferolitei, ca elemente structurale fundamentale.

Fibrilele din care este constituită sferolita, cuprind între ele şi între ramificaţiile lor, microdomenii amorfe care nu participă la fibrilarea radială a sferolitei, dar contribuie la accentuarea caracterului amorf al polimerului, alături de faza amorfă din afara sferolitei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

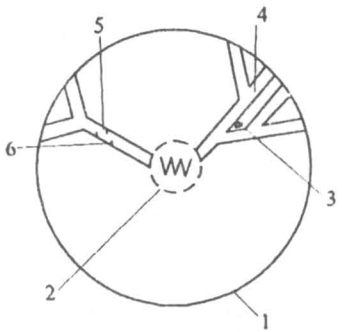


Fig. V.12. Organizarea moleculară a unei sferolite:
1. sferolită; 2. nucleul de cristalizare; 3. material interfibrilar, componenta majoră a regiunilor amorfe, respinsă din formaţiunile fibrilare în creştere; 4. fibrile cu ramificaţii la unghiuri mici; 5. cristalite; 6. defecte în fibrile, contribuind la faza amorfă.

Defectele din fibrile pot limita, atunci când au dimensiuni de mărimea secţiunii transversale a fibrilei, microdomenii cristaline ce pot fi asimilate cu cristalitele. În faza amorfă a probei se includ şi defectele de structură.

Dimensiunile aproximative ale diferitelor formaţiuni structurale din polimerii cristalini sunt redate în tabelul V.1.

Tabelul V.1.

Formaţiuni	Dimensiuni (Å)
Sferolite	10^4
Cristalite	50 - 200
Fibrile[1]	10^2 - 10^4
Monocristale	10^3 - 10^4

[1] În cazul fibrilelor sunt luate în consideraţie dimensiunile secţiunii transversale a acestora.

V.2.2.4. Proprietăţile optice ale sferolitelor

Polimerii sunt, prin natura lor, optic anizotropi. Indicele de refracţie de-a lungul macrolanţului diferă de indicele de refracţie mediu, caracteristic din punct de vedere optic, pentru direcţiile perpendiculare lanţului molecular

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

considerat. Pentru sistemele hexagonal, trigonal şi tetragonal, elipsoidul indicilor de refracţie este uniaxial: $n_c \neq n_a = n_b$ (fig. V.13). Aproximaţia uniaxială se aplică polietilenei, sistemul său ortorombic fiind apropiat de cel hexagonal ($n_a \sim n_b$), precum şi unor tipuri de polipropilenă izotactică, în care au fost puse în evidenţă formaţiuni trigonale [28].

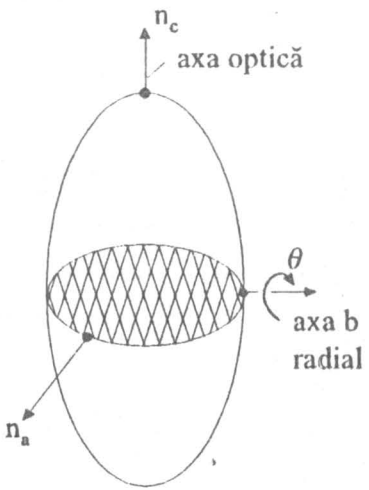


Fig. V.13. Elipsoidul indicilor de refracţie pentru cazul polietilenei (*uniaxial*). Inele de extincţie (echidistante pentru $\theta = n\pi$) atunci când secţiunea circulară este perpendiculară pe direcţia luminii.

Elipsoidul indicilor de refracţie este biaxial ($n_a \neq n_b \neq n_c$) pentru sistemele orto-, mono- şi triclinic (fig. V.14).

Sferolitele de polimer examinate sub nicoli încrucişaţi apar *birefringente cu zone de extincţie caracteristice (fig. V.6).*

Aşa-numita cruce de Malta, observată în general, este datorată faptului că axele principale ale polimerului sunt paralele cu polarizorul şi analizorul.

Semnul optic al sferolitelor, pentru aceeaşi aranjare tangenţială a lanţurilor macromoleculare, depinde de valorile relative ale indicilor de refracţie paralel şi perpendicular pe direcţia lanţurilor. Astfel, *sferolita este pozitivă* dacă indicele de refracţie în direcţia de orientare radială a fibrilelor, n_{rad}, este mai mare decât cel în direcţia catenelor principale ale macromoleculelor, n_{tang}, (fig. V.15). În cazul invers, adică atunci când indicele de refracţie longitudinal, n_{tang}, este superior ca valoare indicelui de refracţie transversal, n_{rad}, *sferolita este negativă* (fig. V.16).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

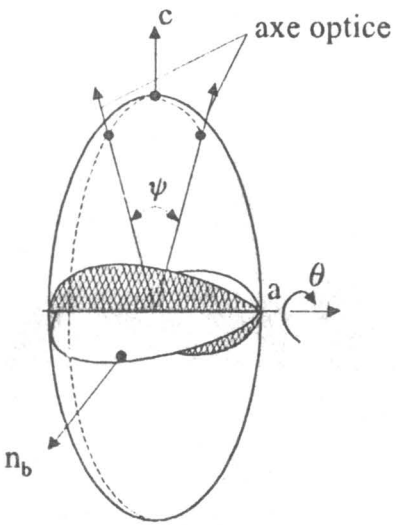


Fig. V.14. Elipsoidul indicilor de refracţie al unei poliamide (*biaxial*): $n_b < n_a < n_c$. Elipsoidul indicilor de refracţie are două secţiuni circulare separate printr-un unghi Ψ (inele de extincţie). Între aceste poziţii, $n_{radial} > n_{tangent}$ şi $n_{radial} < n_{tangent}$, în mod alternativ, corespunzând inelelor pozitive şi negative.

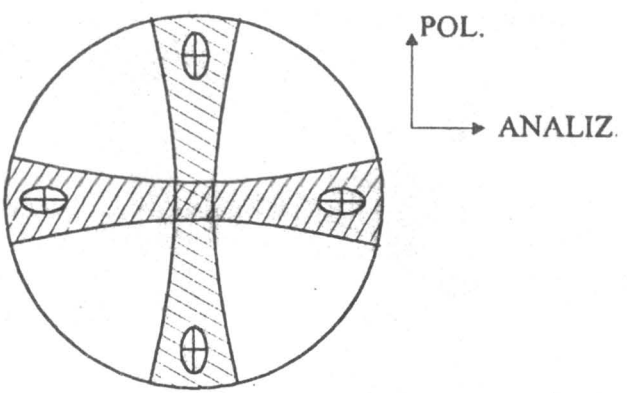


Fig. V.15. Sferolită pozitivă: $n_{rad} > n_{tang}$, adică $n_c < n_a = n_b$. Exemplu: polistirenul izotactic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

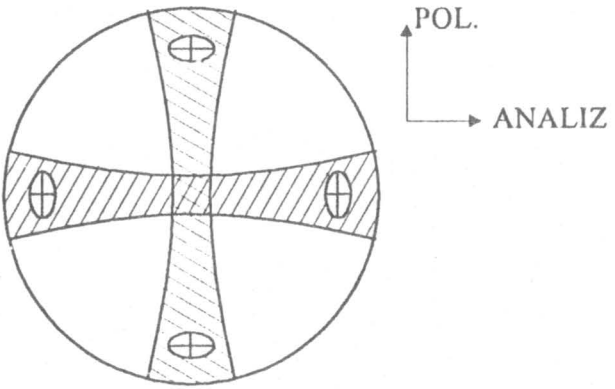


Fig. V.16. Sferolită negativă $n_{rad} < n_{tang}$, adică $n_c > n_a = n_b$. Exemplu: polietilena.

Polietilena prezintă în structura sa cristalină sferolite negative.

În unii polimeri cum sunt, de exemplu, poliamidele, în funcţie de condiţiile de cristalizare, sferolitele sunt negative sau pozitive, ambele tipuri putând coexista eventual în aceeaşi probă. Semnul optic poate fi explicat prin faptul că, în poliamide, cristalul este biaxial, iar indicele în direcţia lanţului catenar principal n_{tang} are o valoare apropiată de aceea a indicelui corespunzător direcţiei legăturilor de hidrogen intermoleculare. Studiul elipsoidului indicilor de refracţie arată că sferolitele negative şi pozitive diferă între ele numai prin orientarea planului legăturilor de hidrogen în raport cu direcţia radială. Lanţurile macromoleculare fiind totdeauna perpendiculare pe rază, dacă planul legăturilor de hidrogen este paralel cu raza, sferolita este pozitivă; dacă este perpendicular pe rază, sferolita este negativă.

Aşa cum s-a menţionat deja la începutul acestui capitol, în anumite cazuri, peste imaginea crucii de Malta caracteristică sferolitelor se suprapune o extincţie în formă de zig-zag sau de inele concentrice (fig. V.7), care s-ar datora dispunerii elicoidale alungite a fibrilelor sferolitice [20, 28]. Aceste linii de extincţie concentrice se observă numai dacă dispunerea elicoidală a lamelelor este cooperativă şi în fază; poziţiile pentru care axa optică a elipsoidului este paralelă cu direcţia luminii dau naştere la extincţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.2.3. Structura monocristalelor polimere

V.2.3.1. Modul de preparare

Condiţia fundamentală a creşterii unui monocristal de polimer constă în *asigurarea unui proces lent de cristalizare a componentului macromolecular dintr-o soluţie diluată.*

Monocristalele de polimer se obţin, de regulă, din soluţii diluate (c ~1‰ — 1%), şi numai în mod excepţional, pornind de la polimerul în stare topită. Tipic este faptul că monocristalele se obţin după dizolvare la temperatură ridicată, dar apropiată de temperatura de dizolvare a polimerului în solventul respectiv.

Cristalele care formează precipitatul au dimensiuni laterale de ordinul 10^4Å($10^5 - 10^6$Å în cazurile favorabile) şi o grosime de ~ 40 – 200Å, ceea ce permite examinarea lor prin microscopie optică (prin contrast de fază), sau microscopie electronică (prin transmisie).

V.2.3.2. Structura monocristalelor. Plierea lanţurilor macromoleculare [29], [30]

Monocristalele polimere se prezintă sub formă de lamele rombice cu o grosime de circa 100Å, sau o suprapunere de astfel de lamele organizate în general sub formă de piramidă sau spirală stratificată (fig. V.17).

Fig. V.17. Monocristale de polietilenă observate prin microscopie electronică (după A. Keller) [19].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În toate monocristalele polimere, lanţurile macromoleculare sunt perpendiculare pe feţele mari ale romburilor, celelalte feţe corespunzând la planuri reticulare bine definite. Astfel, în cazul polietilenei, diagonala mare şi cea mică coincid respectiv cu axele a şi b ale celulei cristalografice stabilită de Bunn (fig. V.18). Dimensiunile celulei elementare pentru cristale de polietilenă crescute în xilen (valori acceptate în literatura de specialitate) sunt următoarele: a = 7,402Å, b = 4,953Å, c = 2,548Å. Acestor dimensiuni le corespunde o densitate a celulei elementare de 0,997 $\frac{g}{cm^3}$ [31].

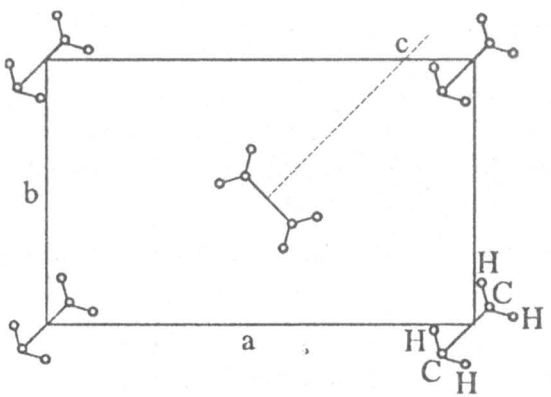


Fig. V.18. Structura cristalină a celulei elementare de polietilenă (după Bunn); c este distanţa cristalografică repetabilă sau perioada fibrei.

Pentru a explica o astfel de structură în care un lanţ macromolecular lung de circa 10^4Å se dispune între două feţe situate la o distanţă de ordinul 100Å astfel încât segmentele sale, în extensie completă, să fie perpendiculare pe feţe, este necesar să se admită o pliere regulată a macromoleculelor [21]. Într-adevăr, cercetări efectuate cu ajutorul difracţiei de raze X şi a microscopiei electronice au arătat că în monocristale macromoleculele se găsesc într-o formă pliată, axa catenei principale fiind perpendiculară pe suprafaţa lamelei (fig. V.19a) [32], [33], [34].

Fenomenul de pliere a lanţurilor macromoleculare este genaral pentru polimerii cristalizabili, cu excepţia poliimerilor cu lanţuri rigide de tipul poli-p-fenilen sau Kevlar. El se observă la:

- majoritatea polimerilor sintetici,
- polimeri biologici: derivaţi ai celulozei, polipeptide şi proteine, ADN;
- o manifestare interesantă apare în cazul bacteriofagului T.2 de Escherichia coli. Corpul său, de formă hexagonală, comportă un înveliş

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

proteinic, care înconjoară o singură macromoleculă de ADN pliată, oferind un exemplu de monocristal monomolecular.

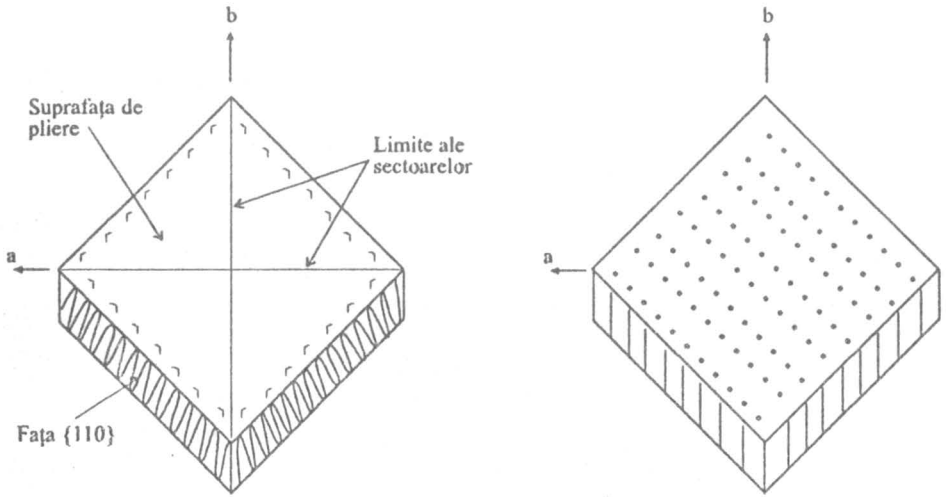


Fig. V.19. Reprezentarea schematică a unui monocristal: a) polietilenă; b) parafină.

V.2.3.3. Plierea lanţurilor macromoleculare şi divizarea monocristalului în sectoare

Forma monocristalelor reflectă (de cele mai multe ori) simetria celulei cristaline. Creşterea se face prin depunere de lanţuri pe feţele laterale care au viteza de creştere cea mai lentă. Dacă plierea este, în medie, orientată paralel cu feţele de creştere, pliurile vor avea orientări diferite în cele patru sectoare ale unui cristal de polietilenă mărginit de feţe (110): două sectoare adiacente au orientări ale pliurilor simetrice în raport cu planul lor de contact, sectoarele opuse (în raport cu centrul) având aceeaşi orientare a pliurilor (fig. V. 19a).

Plierea lanţurilor macromoleculare în monocristalele de polietilenă determină o serie de proprietăţi specifice, evidenţiate prin comparaţie cu monocristalele parafinelor; ea determină astfel, în particular, o diferenţă de structură între sectoare adiacente delimitate de feţe de creştere diferite, diferenţă care nu există în cazul cristalelor parafinelor (fig. V.19a,b).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orientarea privilegiată a pliurilor poate fi pusă în evidenţă folosind proprietăţile de clivaj ale sectoarelor monocristalelor. Cristalele de polietilenă se clivează cu uşurinţă într-o direcţie paralelă cu feţele de creştere, în timp ce într-o direcţie prependiculară, clivajul determină formarea de fibrile (lanţuri etirate între doi pereţi ai cristalului clivat). Această diferenţă nu s-ar manifesta, dacă pliurile ar fi orientate la întâmplare.

V.2.3.4. Forma piramidală a monocristalelor de polietilenă

Monocristalele de polietilenă obţinute din soluţie au, în general, o formă piramidală: axa lanţurilor (paralelă cu axa piramidei) formează un unghi important cu planul de pliere (feţele superioară şi inferioară ale cristalului) de polietilenă (axa lanţurilor Λ normala la plan $\sim 20 - 30°$). Spre deosebire de cristalele parafinelor, în polietilenă această înclinare se modifică la limita fiecărui sector.

Pe baza acestor considerente, forma plană a monocristalelor de polietilenă a fost explicată prin turtirea unei piramide goale, iar rugozitatea lor prin buclele formate pe suprafaţa plăcuţei cristalului. Faptul că bucla nu este compusă dintr-un singur segment, ci din două, confirmă că la început a fost forma piramidală goală şi după aceea s-a produs turtirea (fig. V.20). Rezultă deci că monocristalul plat este o formă degenerată a unui gol piramidal [22], [35-38].

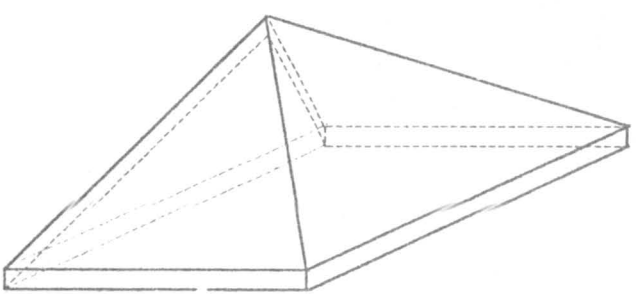


Fig. V.20. Reprezentarea unei piramide goale de cristal de polietilenă.

Au fost propuse diverse modele de pliere regulată a lanţurilor care ţin seama de aceste caracteristici morfologice. Forma piramidală este în general asociată necesităţilor de a adapta buclele de pliere sau alte defecte voluminoase capetelor lanţurilor macromoleculare. Aceste forme piramidale ale polietilenei pot sedimenta pe un suport plan, prin alunecarea lanţurilor în lungul axei lor, sau să se plieze, punând bine în evidenţă structura lor tridimensională.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Înclinarea sectoarelor semnalată în cazul monocristalelor de polietilenă depinde de condiţiile de cristalizare şi nu se întâlneşte în mod obligatoriu în alţi polimeri.

V.2.3.5. Forme complexe

Obţinerea unui monocristal polimeric lamelar presupune utilizarea unei fracţii înguste de polimer, menţinerea temperaturii de cristalizare într-un interval cât mai restrâns şi evitarea perturbării prin deplasări sau agitare [39]. Folosirea unui polimer nefracţionat sau agitarea mediului cristalizant determină ramificarea structurilor şi apariţia unor defecte, care amplifică trăsăturile amorfe ale formaţiunilor cristaline.

Pe măsura avansării procesului de suprarăcire, analiza morfologică a cristalelor scoate în evidenţă diferite modificări ale cristalelor, cum sunt *protuberanţe ale suprafeţei* şi *formaţiuni dendritice*.

În cazul *cristalelor polimere cu protuberanţe*, la polioximetilenă cristalizată din soluţii mai concentrate, s-a constatat că lamela hexagonală regulată tinde către o formă de stea, la care creşterea are loc preferenţial la colţurile cristalului. În figura V.21 este prezentată forma unui cristal de polioxietilenă la o temperatură T_c şi după un timp t_c de cristalizare date [40].

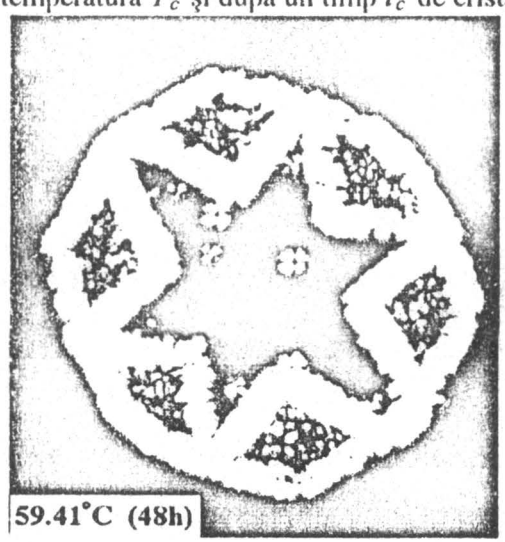


Fig. V.21. Morfologia cristalelor de polioxietilenă la o temperatură de cristalizare $T_c = 59,41°C$ şi după un timp de cristalizare $t_c = 48h$. Microfotografie obţinută între polarizori încrucişaţi [40].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul monocristalelor dendritice se constată ramificaţii principale, bine conturate în cadrul monocristalului, la concentraţii relativ scăzute, sub 0,006% în toluen, orientate paralel cu diagonalele cristalului; la concentraţii ceva mai ridicate, cuprinse între 0,006% şi 0,009%, tot în toluen, se formează şi ramificaţii secundare, prependiculare pe cele principale [41], [42].

Atât structurile cu protuberanţe cât şi cele dendritice se obţin la temperaturi inferioare celei corespunzătoare monocristalelor. Formarea lor traduce un dezechilibru la vârfuri sau pe feţele laterale de creştere ale monocristalului. Într-adevăr, reprezentând forme morfologice de suprafaţă, aceste modificări ale monocristalelor polimere depind de modul în care are loc fluxul de molecule în timpul creşterii către şi de la suprafeţele cristalului, astfel încât în zona unde acest flux va fi mai intens, adică expulzarea speciilor moleculare va fi mai mare şi cristalul va prezenta o formă mai accentuată (ascuţită) şi care nu poate fi decât colţurile acestuia.

V.3. Cristalizarea polimerilor pornind din stare topită

V.3.1. Mecanismul cristalizării polimerilor pornind din stare topită

Se consideră un polimer liniar, de exemplu polietilena, în stare topită. Sub influenţa temperaturii de topire, polimerul cedează energia legăturilor intermoleculare, lăsând astfel libertate de mişcare catenelor macromoleculare. Unele segmente se apropie din timp în timp în mod statistic între ele, formând nuclee de cristalite. Din cauza agitaţiei termice puternice, aceste nuclee nu sunt stabile. Deci polimerul în stare topită poate fi considerat ca un agregat de catene care se mişcă haotic. Spectrul în I.R. al polietilenei în stare topită arată că maximul corespunzător unui vector de undă $730cm^{-1}$, caracteristic pentru structura cristalină a polietilenei, a fost înlocuit cu o bandă mai largă la 721 cm^{-1}, caracteristică pentru faza amorfă, confirmând că, prin topire, polimerul a devenit amorf.

Dacă polimerul în stare topită, complet amorf, se răceşte, agitaţia termică scade progresiv. Unele segmente mobile constituind porţiuni diferite ale aceleiaşi catene se apropie atât de mult de alte catene, încât se pot realiza între segmentele învecinate şi apropiate legături intermoleculare care, prin răcire, devin mai stabile. În felul acesta, segmentele mobile se ordonează paralel,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formând numeroase nuclee de cristalite situate la diferite distanţe unele de altele (fig. V.22).

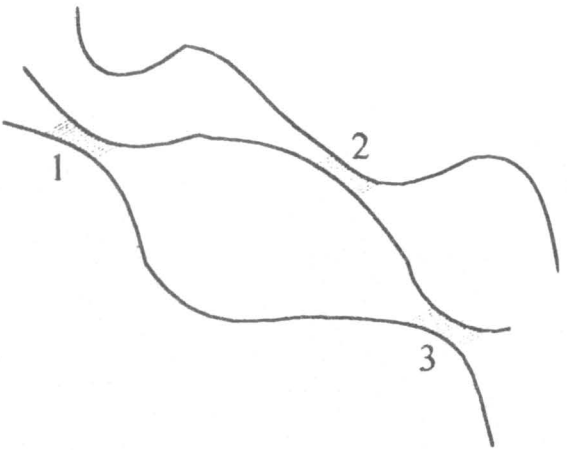


Fig. V.22. Formarea nucleelor de cristalite în polimerul afalt în stare topită; 1, 2, 3 - nuclee de cristalite.

Din locurile respective, nucleele de cristalite formate acţionează ca centre de creştere a cristalitelor. Pe măsură ce tempratura scade, cristalitele continuă să crească până când toate domeniile cristalizabile sunt utilizate şi până când această creştere va fi oprită de vâscozitatea din ce în ce mai mare a mediului.

Macromoleculele, fiind legate între ele într-o formaţiune unitară, formarea şi creşterea cristalitelor provoacă tensiuni interne şi deformaţii corespunzătoare în faza amorfă a polimerului [43]. Într-adevăr, cristalitele formate în polimerul afalt în stare topită, chiar cele mai mari, au dimensiuni mult mai mici decât lungimea unei molecule de polimer întinsă complet sau cu conformaţie elicoidală necutată. Din această cauză porţiuni mult depărtate ale aceleiaşi catene pot fi cuprinse în formarea şi dezvoltarea simultană a două cristalite diferite; porţiunea de catenă dintre cele două cristalite fiind întinsă nu mai poate cristaliza.

Cristalitele astfel formate nu vor avea o uniformitate geometrică perfectă, întrucât tensiunile la care sunt supuse catenele polimere afectează ordonarea acestora în formaţia cristalină. Mai mult, creşterea zonelor cristaline este limitată de valorile prea mari ale tensiunilor sau interferenţelor dintre cristalitele vecine. În consecinţă, fiecare formaţiune cristalină este înconjurată de o zonă amorfă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Alternanța microdomeniilor ordonate și amorfe determină structura heterogenă a polimerilor semicristalini și explică o serie de fenomene relevabile experimental, cum sunt, de exemplu, topirea cristalitelor într-un interval de temperatură și nu la un punct fix, sau, dependența temperaturii de topire de temperatura de cristalizare și de durata de formare a polimerului cristalin.

Un model teoretic al tranziției de fază topitură-solid pentru polimerii liniari, care ține seama de efectele de orientare pre-tranziționale, arată că interfața topitură-solid are rol de membrană selectivă orientațională, foarte important pentru structurarea stării solide [44].

V.3.2. Aspecte termodinamice ale procesului de cristalizare în polimeri

Cristalizarea ca efect al răcirii polimerilor sub temperatura de topire T_t, presupune dezrăsucirea lanțurilor macromoleculare devenite rigide și, în consecință, descreșterea numărului izomerilor de rotație, creșterea compacticității catenelor, concomitent cu creșterea gradului de ordonare impusă și de faptul că, în noua situație, catenele polimere vor ocupa volumul avut inițial.

În acest proces, interacțiunile moleculare au un efect specific asupra menținerii unui grad de împachetare și de ordonare avansat.

Starea cea mai stabilă a oricărui ansamblu de molecule se caracterizează prin valoarea minimă a energiei libere F. La trecerea unui polimer de la starea lichidă la starea cristalină, are loc o variație a energiei libere sub influența unor factori diverși.

Astfel, variația entalpiei la topire numită și căldură de topire: $\Delta H = H_t - H_{cr}$ (unde H_t este entalpia unui mol de motiv monomer în stare topită, H_{cr} este entalpia unui mol de polimer în stare cristalizată), crește pe măsura formării cristalitelor din lichid și este cu atât mai mare cu cât rezistența legăturilor intermoleculare dintre asociațiile cristaline este mai mare, variația valorii în acest sens fiind în general valabilă pentru orice caracteristică structurală care contribuie la realizarea unei compacticități mai mari a moleculelor.

Variația entropiei la topire: $\Delta S = S_t - S_{cr}$ (unde S_t este entropia unui mol de motiv monomer în stare topită, iar S_{cr} este entropia unui mol de motiv monomer în stare cristalizată), ca un alt factor care afectează energia liberă, scade pe măsura trecerii de la starea lichidă la cea cristalină, ca urmare a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

posibilităţilor de mişcare mai reduse pe care le are reţeaua cristalină comparativ cu faza lichidă.

Pentru cazul unui cristal perfect, variaţia energiei libere la topire ΔF este reprezentată prin relaţia: $\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$ care este ecuaţia termodinamică de bază a topirii.

Întrucât la temperatura de topire T_t stările lichidă şi cristalină sunt în echilibru, adică $\Delta F = 0$, rezultă că: $T_t = \Delta H / \Delta S$, indicând că, din punct de vedere termodinamic, capacitatea de cristalizare exprimată prin valoarea temperaturii de topire a cristalitelor T_t, va fi cu atât mai mare cu cât căldura de topire va fi mai mare (forţele intermoleculare mai intense) sau cu cât variaţia entropiei la topire este mai mică (scăderea flexibilităţii lanţurilor macromoleculare).

Diferenţa dintre entropia stării topite şi cea a stării cristalizate este cu atât mai mică cu cât macromoleculele au o structură mai simetrică. În acest caz, pentru ca o macromoleculă aflată în stare topită (totdeauna amorfă) să poată trece în stare cristalină nu va trebui să-şi modifice prea mult forma în comparaţie cu cea avută în stare amorfă.

Această dependenţă a cristalizării de variaţia entalpiei şi a entropiei în timpul topirii explică cristalinitatea înaltă a polietilenei, precum şi starea amorfă a polibutadienei, polistirenului atactic şi a poliizobutilenei care deşi au o atracţie moleculară specifică mai mare decât a polietilenei, nu pot să cristalizeze.

V.3.3. Structura de fază a polimerilor şi particularităţile procesului de cristalizare

Polimerii cristalini care conţin două faze în stare de echilibru se caracterizează prin două temperaturi remarcabile: temperatura de tranziţie în starea vitroasă (T_v) şi temperatura de topire a fazei cristaline (T_t). Aceste două temperaturi determină principalele particularităţi ale procesului de cristalizare în polimeri.

Un polimer poate să cristalizeze în interiorul unui interval de temperatură situat cu 10°C sub temperatura de topire (T_t) şi cu 30°C deasupra temperaturii de tranziţie vitroasă (T_v) la care mişcările de rotaţie şi de translaţie ale segmentelor unui polimer amorf devin foarte dificile. Pentru fiecare polimer există un interval de cristalizare care depinde de diferenţa ($T_t - T_v$). Astfel, cauciucul natural cristalizează între −50°C şi 15°C, polietilena între −50°C şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

110°C, poliamida 6-6 între −30°C şi 250°C. În interiorul acestui interval se situează temperatura corespunzătoare vitezei maxime de cristalizare (fig. V.23). Viteza de cristalizare care cuprinde etapele formării nucleelor şi a creşterii acestora depinde de intensitatea mişcării termice şi înregistrează un maxim după cum se poate constata din figura V.23.

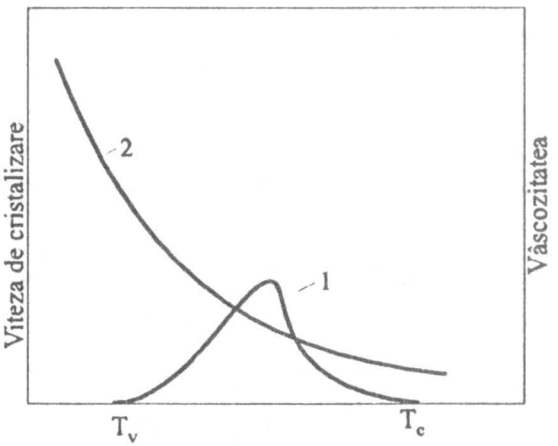


Fig. V.23. Dependenţa de temperatură a vitezei de cristalizare (1) şi a vâscozităţii (2).

Pornindu-se de la o temperatură inferioară celei de topire T_t ($T < T_t$), pe măsură ce aceasta se micşorează, mişcarea termică scade în intensitate şi ca atare creşte vâscozitatea, favorizându-se apropierea şi regruparea moleculelor, respectiv formarea şi creşterea nucleelor de cristalizare. Scăderea în continuare a temperaturii procesului conduce la o creştere tot mai mare a vâscozităţii care se va opune regrupării moleculare, viteza procesului reducându-se până atinge valoarea zero la $T = T_v$.

Valoarea vitezei este, de altfel, cu atât mai ridicată, cu cât masa moleculară a polimerului este mai mică ceea ce, după toate aparenţele, s-ar datora unei scăderi a vâscozităţii care atrage după sine o mai mare mobilitate moleculară [45].

Pentru unii polimeri, viteza de cristalizare depinde de istoria probei, şi anume: de starea sa cristalină precedentă, de temperatura de topire, de timpul de menţinere în stare topită. Aceste influenţe pot fi înţelese dacă se ţine seama de faptul că temperatura de topire a cristalitelor creşte odată cu gradul lor de ordine moleculară. Într-adevăr, atunci când majoritatea domeniilor cristaline au dispărut, pot să rămână în produsul topit mici regiuni cu un pronunţat grad de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ordonare. Dacă aceste zone sunt destul de mari, ele pot juca rolul de nuclee preexistente pentru o recristalizare. Numărul şi dimensiunile nucleelor care rămân în stare topită, şi prin urmare viteza globală de cristalizare, depind de cei trei factori menţionaţi mai sus:

- starea cristalină a eşantionului, deoarece cu cât cristalitele sunt mai perfecte, cu atât punctul de topire este mai ridicat;
- temperatura de topire, care distruge nucleele preexistente;
- timpul cât eşantionul este menţinut în stare topită, întrucât procesul de dispersare a aranjamentelor moleculare nu este instantaneu.

Observăm, de asemenea, că temperatura de topire a unui polimer semicristalin este strâns legată de temperatura la care s-a produs cristalizarea sa. Se ştie că domeniile cristaline din aceşti polimeri sunt cu atât mai importante cu cât temperatura de cristalizare este mai ridicată. Cum, pe de altă parte, temperatura de topire creşte odată cu dimensiunile cristalitelor, rezultă că orice creştere a temperaturii de cristalizare determină o creştere corespunzătoare a temperaturii de topire. Acest fenomen poate fi observat, de exemplu, în cazul cauciucului natural (fig. V.24); topirea începe la aproximativ 5°C deasupra temperaturii de cristalizare, întinzându-se peste un interval de temperatură care se îngustează pe măsură ce creşte cristalizarea.

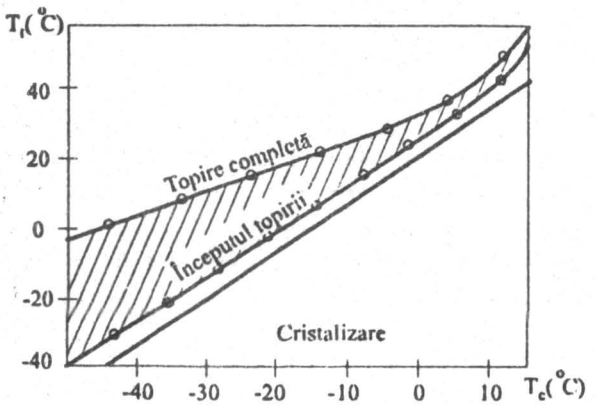


Fig. V.24. Domeniul de topire al porţiunilor cristaline din cauciucul natural în funcţie de temperatura de cristalizare [46].

Aceeaşi dependenţă a temperaturii de topire de temperatura de cristalizare s-a constatat şi în cazul polietilenei liniare de înaltă densitate, ea fiind cu atât mai accentuată cu cât cristalinitatea polimerului este mai redusă (fig. V.25).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

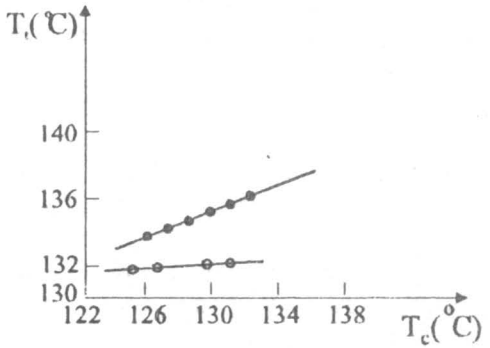


Fig. V.25. Dependenţa temperaturii de topire de temperatura de cristalizare pentru două probe de polietilenă: ● cristalinitate redusă ~ 10%; ○ cristalinitate ridicată (~ 80%) [47].

Un polimer amorf poate deci cristaliza succesiv la diferite temperaturi. Se obţin, în acest caz, o serie de puncte de topire la care are loc trecerea treptată a polimerului dintr-o stare cristalină în alta. Această relaţie dintre temperatura dee topire şi temperatura de cristalizare constituie o particularitate a polimerilor cristalini, care-i deosebeşte net de cristalele obişnuite.

Remarcăm, de asemenea, că în procesul de cristalizare a polimerilor, concentraţia cristalitelor este funcţie de temperatură. Astfel, pentru fiecare temperatură se stabileşte o stare de echilibru între faza cristalină şi cea amorfă. Odată cu creşterea temperaturii, conţinutul în fază cristalină scade în mare măsură iar echilibrul fază cristalină - fază amorfă se deplasează în mod corespunzător în sensul fază amorfă. În producerea acestui fenomen are loc o acţiune antagonică între agitaţia termică (care tinde să depărteze moleculele unele de altele) şi forţele de legătură intermoleculare (care apropie moleculele).

V.3.4. Teoria cinetică a cristalizării polimerilor

Teoria generală a cineticii tranziţiilor de fază, fundamentată de Avrami (1940) [48], şi-a găsit datorită lui Evans (1945) [49], Morgan (1950), Mandelkern şi colaboratorii lor, un vast domeniu de aplicare şi extindere a valabilităţii principiilor, în problemele analizei cinetice a cristalizării polimerilor.

Cristalizarea implică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) prezenţa sau formarea centrilor de cristalizare numiţi *nuclee* sau *germeni de cristalizare* şi

b) o viteză de creştere a cristalitelor diferită de zero.

Cinetica de cristalizare va fi studiată considerând separat *formarea nucleelor de cristalizare* (*nucleaţia*) şi *creşterea* acestora.

Nucleele de cristalizare pot apare *sporadic* (nucleaţie sporadică), în timpul răcirii polimerului topit, acolo unde se creează condiţii favorabile, sau *simultan* (nuclee instantanee), când se atinge temperatura de amorsare a apariţiei lor.

Cu toate că apariţia spaţio-temporală a nucleelor este haotică, se consideră că între numărul nucleelor de cristalizare din unitatea de volum n la momentul t, şi viteza formării lor v (viteza de nucleaţie) există relaţia:

$$n = v \cdot t \qquad (V.1)$$

În stadiul imediat următor apariţiei unui nucleu de cristalizare se declanşează creşterea acestuia fie după o direcţie (unidimensională), fie după două direcţii (bidimensională) sau chiar trei direcţii (tridimensională). Creşterea unidimensională se soldează cu formarea unei *baghete* microscopice, pe când creşterea în plan conduce în final la o formă de *disc*. Formele sferice ale nucleelor cristaline în stadiul incipient de dezvoltare evoluează, în cazuri particulare, până la formaţiunile cristaline sferolitice. În dezvoltarea lor, aceste formaţiuni ajung să se atingă, astfel încât creşterea încetează; în acest stadiu masa iniţială s-a transformat într-o altă fază.

Cinetica creşterii cristalelor polimere, în ipoteza măririi în timp a dimensiunilor lor liniare, este reprezentată prin relaţia fundamentală:

$$l = V \cdot t \qquad (V.2)$$

în care l exprimă mărimea dimensiunii caracteristice a unei formaţiuni cristaline în creştere la momentul t, iar V - viteza de creştere specifică în condiţii date a procesului studiat.

V.3.4.1. Relaţia dintre fracţia de masă a fazei cristaline şi durata procesului de cristalizare. Ecuaţia lui Avrami.

Cinetica cristalizării în toată masa polimerului în condiţiile necleaţiei sporadice şi creşterii tridimensionale a sferolitelor, în primele stadii ale acesteia porneşte de la relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dn = \nu \frac{m'}{\rho'} dt' \qquad (V.3)$$

unde dn reprezintă numărul nucleelor apărute sporadic în intervalul elementar de timp dt', m' este masa cristalizantă în momentul iniţial (masa polimerului în stare topită), ρ' - densitatea fazei lichide din sistemul cristalizant, iar ν - viteza de nucleaţie.

Gradul de cristalinitate al polimerului poate fi determinat dacă se cunosc: masa cristalină formată în intervalul de timp de la t' la t şi viteza lineară de creştere a cristalitelor V. Vom exprima astfel masa cristalină dm formată în intervalul de timp dt', considerând că ea reprezintă produsul dintre numărul de nuclee dn apărute sporadic în intervalul de timp dt' (V.3) şi masa fiecărei sferolite la o anumită temperatură:

$$dm = \nu \frac{m'}{\rho'} dt' \cdot \frac{4}{3} \pi [V(t - t')]^3 \rho \qquad (V.4)$$

unde ρ reprezintă densitatea fazei cristaline.

De aici se ajunge la exprimarea masei m de substanţă care se transformă în sferolite la momentul t:

$$m = \nu \frac{m'}{\rho'} \cdot \frac{4}{3} \pi \rho V^3 \int_0^t (t - t')^3 dt' = m' \frac{\pi \nu \rho V^3}{3 \rho'} t^4 \qquad (V.5)$$

precum şi a fracţiei masei cristalizate:

$$\frac{m}{m'} = \frac{\pi \nu \rho V^3}{3 \rho'} t^4 \qquad (V.6)$$

O fracţie analoagă este fracţia de masă a fazei lichide la momentul t:

$$\frac{m''}{m'} \qquad (V.7)$$

Aceste două fracţii fiind legate prin relaţia:

$$\frac{m}{m'} = 1 - \frac{m''}{m'} \qquad (V.8)$$

ecuaţia (V.6) se poate scrie sub forma:

$$1 - \frac{m''}{m'} = \frac{\pi \nu \rho V^3}{3 \rho'} t^4 \qquad (V.9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din ecuaţiile (V.6) şi (V.9) se trage concluzia că în cazul presupus, pentru creşterea sferolitelor din *nuclee generate sporadic*, adică apărute astfel încât numărul lor să fie dependent linear de timp, fracţia de masă a fazei cristaline trebuie să crească proporţional cu puterea a patra a timpului t.

În acest caz, exponentul 4 este cunoscut ca indicele lui Avrami. El se compune din numărul celor trei direcţii principale sau dimensiuni după care are loc creşterea formaţiunilor cristaline, respectiv sferolitelor, şi numărul care exprimă caracterul dependenţei dintre dn şi dt'. Cum în cazul nucleaţiei sporadice dependenţa $n(t)$ este lineară, acest număr va fi chiar 1. Astfel, indicele lui Avrami pentru creşteri tridimensionale şi nucleaţie sporadică este 4 = 3+1. Studiul cineticii de cristalizare în stadiile iniţiale a fost completat cu simularea pe calculator (Monte-Carlo) a stadiului iniţial [50].

Formulele (V.6) şi (V.9) sunt valabile, aşa cum s-a arătat, doar *pentru primele stadii ale procesului de cristalizare.* În stadiile ulterioare acestora, încep să se resimtă în proces ciocnirile care se produc la nivelul formaţiunilor cristaline crescute până la contactare. Influenţa contactării cristalitelor sau sferolitelor în sistemul cristalizant face imposibilă extinderea relaţiilor de exprimare a gradului de cristalizare la aceste stadii.

Flory, ca şi Mandelkern au abordat calculul gradului de cristalinitate *în stadii târzii ale procesului.*

Astfel, se ia în consideraţie raportul dintre cantitatea de substanţă cristalină dm apărută în proces în intervalul de timp dt', ţinându-se seama de eventualele contactări ale diferitelor formaţiuni cristaline în creştere şi cantitatea dm^*, care ar fi apărut fără contactări.

În concordanţă cu cele arătate mai înainte, se poate presupune că fracţia de masă a fazei lichide din sistemul cristalizant, în condiţiile menţionate, este egală cu acest raport:

$$1 - \frac{m}{m'} = \frac{dm}{dm^*} \qquad (V.10)$$

Din formula (V.10) rezultă că influenţa contactărilor dintre formaţiunile cristaline în creştere este neglijabilă la modificări structurale moderate, reieşind totodată că $\frac{dm}{dm*} \rightarrow 0$, atunci când procesul de cristalizare este în stadiul final.

Masa ipotetică de substanţă cristalină, aflată în sistem la momentul t' (formată din faza lichidă, prin răcire, fără contactări între formaţiunile cristaline) se poate obţine din ecuaţia (V.6), prin diferenţiere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{dm^*}{m'} = \frac{4\,\pi\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'}\,t'^3\,dt' \qquad (V.11)$$

de unde rezultă:

$$dm^* = \frac{4\,\pi\,m'\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'}\,t'^3\,dt' \qquad (V.12)$$

Pe de altă parte, conform ecuației (V.10):

$$dm^* = \frac{dm}{1 - \frac{m}{m'}} \qquad (V.13)$$

rezultă că:

$$\frac{dm}{1 - \frac{m}{m'}} = \frac{4\,\pi\,m'\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'}\,t'^3\,dt' \qquad (V.14)$$

sau:

$$\frac{dm}{m'\left(1 - \frac{m}{m'}\right)} = \frac{4\,\pi\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'}\,t'^3\,dt' \qquad (V.15)$$

Integrând ultima ecuație după t', de la 0 la t, se obține:

$$\ln\frac{m' - m}{m'} = -\frac{\pi\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'}\,t^4 \qquad (V.16)$$

Relația (V.16) poate fi pusă sub o formă mai accesibilă, făcând să apară totodată *constanta vitezei*:

$$Z = \frac{\pi\,\nu\,\rho\,V^3}{3\,\rho'} \qquad (V.17)$$

prin substituția adecvată:

$$\frac{m''}{m'} = \exp\,(-Z\,t^4) \qquad (V.18)$$

Primii doi termeni ai dezvoltării ultimei relații pot fi regăsiți în ecuația (V.9), scrisă sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{m''}{m'} = 1 - \frac{\pi \nu \rho V^3}{3 \rho'} t^4 \qquad (V.9')$$

ceea ce denotă că pentru valori mici ale timpului t, contactările formaţiunilor cristaline în creştere sunt neglijabile.

Pentru creşterea x-dimensională a formaţiunilor cristaline dintr-un sistem polimeric cristalizant cu nucleaţie sporadică sau cu nucleaţie instantanee (apariţia nucleelor de cristalizare nu mai este o funcţie lineară de timp), ecuaţia (V.18) ia forma generală:

$$\frac{m''}{m'} = \exp\left(-Z t^n\right) \qquad (V.19)$$

Relaţia (V.19) este cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de ecuaţia Johnson, Mehl, Avrami (J.M.A.) [48], [51].

Simularea pe calculator a procesului de creştere sferolitică bidimensională a permis investigarea efectelor suprapunerii fronturilor de cristalizare, a modificării volumului, a modificării densităţii pe direcţia radială şi efectul apariţiei unor entităţi cristaline sub formă de bare sau discuţii asupra parametrilor ce intervin în ecuaţia J.M.A. [52]. Există, de asemenea, în literatura de specialitate mai multe încercări de aproximare în scopul unei mai bune înţelegeri a cineticii de cristalizare [53-55].

V.3.4.2. Aplicarea ecuaţiei lui Avrami în analiza dilatometrică

Ecuaţia lui Avrami îşi găseşte o aplicaţie practică în analiza dilatometrică a datelor privind volumul, gradul de cristalinitate sau alte mărimi care afectează comportarea fizică a unui polimer, pornind de la relaţia (V.18).

Menţinând semnificaţiile şi notaţiile anterioare ale diferitelor mărimi întâlnite, *gradul de cristalinitate* g (reprezentând fracţia masei cristalizate) poate fi exprimat prin relaţia:

$$g = \frac{m' - m''}{m'} \qquad (V.20)$$

În baza acestei expresii şi observând că masa sistemului cristalizant m' nu variază în timpul procesului de cristalizare, se poate stabili o relaţie între gradul de cristalinitate şi volumul total al fazei cristaline din polimer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Volumul total al sistemului polimeric cristalizabil V_t poate fi exprimat prin suma volumelor fazei lichide $\frac{m''}{\rho'}$ şi fazei cristaline $\frac{m' - m''}{\rho}$, după cum urmează:

$$V_t = \frac{m''}{\rho'} + \frac{m' - m''}{\rho} \tag{V.21}$$

sau, ţinând seama de relaţia (V.20):

$$V_t = \frac{m' [g (\rho' - \rho) + \rho]}{\rho \cdot \rho'} \tag{V.22}$$

Cunoscând densităţile ρ, ρ', masa m' şi volumul sistemului V_t, se poate determina gradul de cristalinitate g al polimerului, la momentul t.

Deoarece se presupune că după un timp suficient de mare toată masa polimerului a devenit cristalină, se poate scrie că volumul polimerului cu structură numai din sferolite este:

$$V_2 = \frac{m'}{\rho} \tag{V.23}$$

În această stare se admite că densitatea sferolitei este şi densitatea probei polimere.

Admiţând, totodată, că la începutul procesului de cristalizare volumul sistemului studiat era V_1 şi densitatea ρ' (cea corespunzătoare fazei lichide):

$$V_1 = \frac{m'}{\rho'} \tag{V.24}$$

volumul V_t al sistemului cristalizant la momentul t se va exprima, ţinând seama de egalitatea (V.21), astfel:

$$V_t = V_2 + m'' \left(\frac{V_1}{m'} - \frac{V_2}{m'} \right) \tag{V.25}$$

Această formulă, pusă sub forma:

$$\frac{m''}{m'} = \frac{V_t - V_2}{V_1 - V_2} \tag{V.26}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate fi folosită în analiza dilatometrică a structurii polimerilor cristalini, substituind volumele în mod corespunzător cu valorile înălţimilor h, h_1 şi h_2 ale meniscurilor din capilarul dilatometrului utilizat.

În virtutea acestor corelări de date experimentale, ecuaţia lui Avrami devine:

$$\frac{m''}{m'} = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} = \exp\left(-Z \cdot t^n\right) \qquad (V.27)$$

Rezolvând ecuaţia generală a lui Avrami (V.27) în aceste condiţii, se pot obţine valorile lui n şi Z.

Exponentul n reprezintă numărul de dimensiuni în care are loc creşterea formaţiunii cristaline (3 pentru sferolite, 2 pentru discuri şi 1 pentru forma fibrilară) plus dimensiunea tipului procesului de nucleaţie (1 pentru funcţia liniară de timp a nucleaţiei sporadice şi 0 pentru nucleaţia instantanee). În tabelul V.2 sunt indicate valorile exponentului n pentru diferite tipuri de nucleaţie şi creşteri ale formaţiunilor cristaline.

Constanta vitezei Z din ecuaţia lui Avrami este un parametru cantitativ care conţine contribuţii ale vitezei de creştere, vitezei şi densităţii nucleaţiei, precum şi efecte ale unor factori externi, ca de exemplu temperatura de cristalizare. Valoarea constantei Z este dată de ordonata la origine a dreptelor rezultate din urmărirea dependenţei funcţionale:

$$\log\left(-\log\frac{m''}{m'}\right) = f(\log t) \qquad (V.28)$$

la diferite temperaturi. În această dependenţă, panta dreptelor trasate pentru diferite temperaturi ale aceluiaşi polimer fracţionat, se identifică cu indicele lui Avrami n. În figura V.26 sunt redate dependenţele obţinute pe baza coordonatelor ecuaţiei lui Avrami, în studierea polietilenadipatului fracţionat, la diverse temperaturi ale domeniului de cristalizare.

Analiza dilatometrică, realizată cu ajutorul unui dispozitiv numit *dilatometru* şi prezentat în figura V.27, asigură obţinerea unor informaţii cantitative şi calitative deosebit de utile aprofundării studiului cineticii cristalizării polimerilor. Cunoaşterea parametrilor Z şi n permite verificarea datelor experimentale legate de indicaţiile corespunzătoare diferitelor stadii de cristalizare, date de dilatometru [56], [57].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul V.2

Valorile exponentului n din ecuaţia lui Avrami pentru diferite tipuri de nucleaţie şi creşteri ale formaţiunilor cristaline.	
3+1=4	Creştere sferolitică din nuclee sporadice
3+0=3	Creştere sferolitică din nuclee instantanee
2+1=3	Creştere în formă de disc din nuclee sporadice
2+0=2	Creştere în formă de disc din nuclee instantanee
1+1=2	Creştere în formă de baghetă din nuclee sporadice
1+0=1	Creştere în formă de baghetă din nuclee instantanee

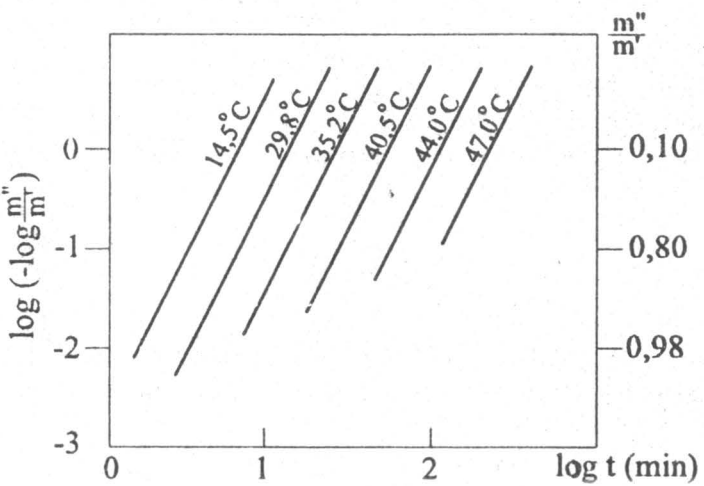


Fig. V.26. Diagramele de cristalizare ale polietilenadipatului fracţionat.

Un astfel de dilatometru permite decelarea unei variaţii de volum a polimerului examinat, care atinge $2 \cdot 10^{-3}$ din volumul iniţial. În baza unei astfel de performanţe de laborator, ţinând seama şi de faptul că se lucrează numai cu 0,1 ml polimer, devine posibilă determinarea unei variaţii de aproximativ 1% a gradului de cristalinitate. În condiţiile experienţei se înregistrează deplasări ale meniscului care ating câţiva centimetri. Determinarea comportă o serie de precauţiuni în ceea ce priveşte etanşeitatea, etalonarea, controlul temperaturii etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

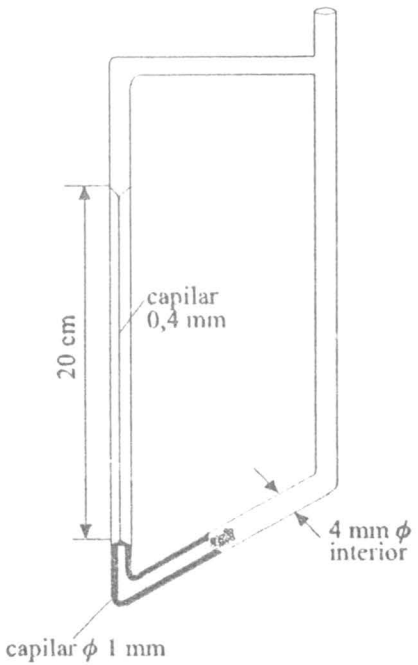


Fig. V.27. Dilatometru folosit în studiul proceselor de cristalizare a polimerilor [23].

Temperaturile extreme de termostatare a polimerului din dilatometru trebuie controlate cu o precizie de 10^{-2} °, atunci când se face trecerea dilatometrului dintr-un recipient care asigură termostatarea la temperatura de topire, într-un recipient destinat menţinerii temperaturii de cristalizare.

Curba dilatometrică h(t) a unui polimer răcit (după ce a fost topit) până la temperatura de cristalizare, relevă sufucient de marcat înălţimea iniţială a meniscului, precum şi înălţimile h_1 şi h_2 corespunzătoare începutului şi sfârşitului procesului de cristalizare (Fig. V.28).

Din examinarea curbei dilatometrice rezultă că după stabilirea temperaturii de echilibru, se remarcă o etapă caracteristică începutului cristalizării, numită *perioadă de inducţie*. În această perioadă, corespunzătoare palierului de înălţime h_1, volumul rămâne neschimbat. Perioada de inducţie, ca stadiu inicipient într-un proces de cristalizare caracterizat de o viteză medie determinată, este cu atât mai mare cu cât indicele n al lui Avrami are o valoare mai ridicată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

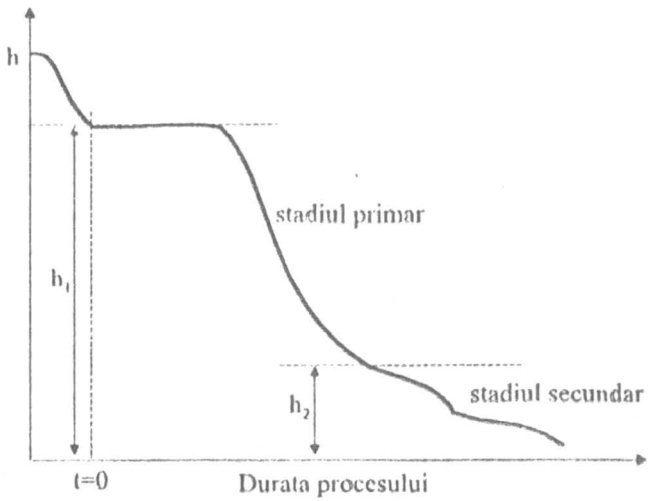


Fig. V.28. Curbă dilatometrică tipică pentru cristalizarea unui polimer.

Pentru n=1, se demonstrează, diferenţiind ecuaţia (V.27), şi considerând t=0, că perioada de inducţie lipseşte din procesul de cristalizare, care are iniţial o viteză de evoluţie constantă.

Durata perioadei de inducţie, estimabilă în funcţie şi de posibilitatea exprimării experimentale a mărimii $\frac{m''}{m'}$, poate constitui o măsură a vitezei de cristalizare, când n=const.

Semiperioada procesului de cristalizare (timpul de înjumătăţire):

$$t_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\ln 2}{Z}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (V.29)$$

este, de asemenea, folosită uneori, ca o măsură a vitezei de cristalizare. Acest parametru cu rol comparabil cu acela al perioadei de inducţie, este dependent de Z şi de n; semiperioada cristalizării se utilizează, în general, drept criteriu de comparaţie a vitezelor de cristalizare, numai dacă sistemele cristalizabile parcurg procese de cristalizare caracterizate de acelaşi exponent Avrami [23].

V.3.4.3. Cristalizarea secundară

Cristalizarea secundară a polimerilor este un stadiu ulterior stadiului de cristalizare propriu-zisă, descris de ecuaţia lui Avrami. În acest stadiu, creşterea gradului de cristalinitate devine monotonă, astfel încât din punct de vedere

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

experimental, durata procesului prelungindu-se, este practic imposibil să se mai stabilească momentul încheierii procesului de cristalizare a polimerului. Stadiul cristalizării secundare nu este, în general, prea net delimitat în procesul integral, de stadiul premergător lui.

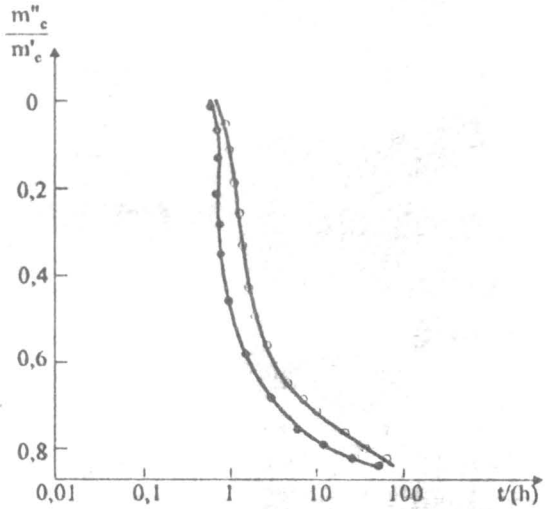


Fig. V.29. Izoterme de cristalizare caracteristice unor fracţii de polietilenă liniară: $\circ\overline{M}_n = 1,0 \cdot 10^5$; $\bullet\overline{M}_n = 0,9 \cdot 10^5$ **[58].**

Cristalizarea secundară se desfăşoară după o altă lege decât cea exprimată de ecuaţia lui Avrami. Variaţia gradului de cristalizare în intervalul de timp de la $t_0 = 0$, când începe stadiul cristalizării secundare, la t, când se determină fracţia de masă a fazei cristaline, formată în proces, se exprimă printr-o relaţie de forma:

$$\frac{m_c''}{m_c'} = A + B \ln (t - t_0) \qquad (V.30)$$

unde m_c'' este masa de fază cristalină apărută în intervalul de timp $(t - t_0)$ cât durează cristalizarea secundară, m_c' reprezentând masa corespunzătoare stadiului precedent subordonat ecuaţiei lui Avrami, iar A şi B - constante.

Diagramele cristalizării unor probe de polietilenă la temperatura de 126°C [58], ilustrează trecerea de la stadiul primar al procesului, care se caracterizează printr-o evoluţie rapidă, la stadiul lent al cristalizării secundare (figura V.29).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Polietilena prezintă o cristalizare secundară care echivalează cu aproximativ o jumătate din întreg procesul său de cristalizare. În figura V.30 sunt reprezentate contribuţiile celor două procese de cristalizare (primară şi secundară) în funcţie de timpul de cristalizare pentru polietilena de masă moleculară $1,2 \cdot 10^5$ [59]. Se observă că procesul secundar este nesemnificativ (mai puţin de 5% din cristalizarea globală) atunci când gradul de cristalinitate nu depăşeşte 40-60%.

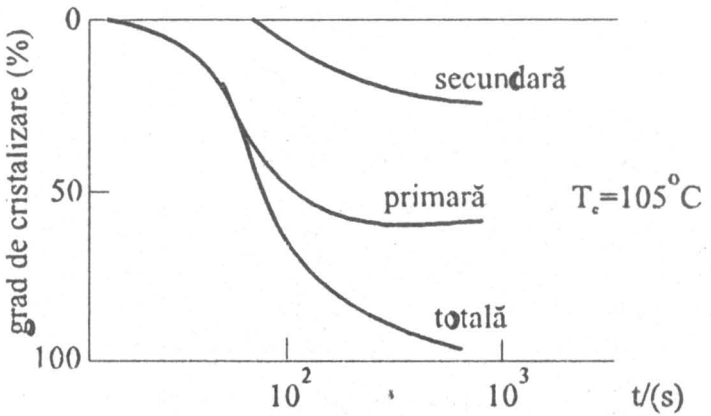


Fig. V.30. Contribuţiile proceselor de cristalizare primară şi secundară în funcţie de timpul de cristalizare pentru o fracţie de polietilenă de masă moleculară $1,2 \cdot 10^5$ [59].

Poliamidele fac parte din categoria polimerilor care prezintă izoterme standard, de tipul celor obţinute în cazul polietilenei.

Există şi polimeri, cum sunt de exemplu polietilentereftalatul şi polietilenadipatul, în cazul cărora procesul de cristalizare nu conţine stadiul cristalizării secundare.

Mecanismul cristalizării secundare constă, după unele încercări de teoretizare, din creşterea, în stadiul corespunzător, a cantităţii de substanţă cristalină provenită din componentul mai inert în stadiul primar al cristalizării.

O altă explicaţie a existenţei acestui stadiu secundar, priveşte o anumită completare şi finisare a formaţiunilor cristaline apărute în primul stadiu.

De asemenea, cristalizarea secundară este pusă pe seama tendinţei de organizare în reţeaua cristalină a unor segmente moleculare mobile, afirmaţie susţinută de creşterea temperaturii de topire în acest stadiu secundar de cristalizare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ipoteza desăvârşirii formelor cristaline apărute în primul stadiu al procesului pare cea mai plauzibilă, dacă este luată în consideraţie creşterea perioadelor de identitate structurală sau dezvoltarea cutelor de pliere a lanţurilor macromoleculare.

În sfârşit, observăm analogia care există între cinetica procesului de cristalizare a polimerilor şi cinetica reacţiilor chimice de sinteză a polimerilor. Pe această bază se poate emite ideea divizării procesului de cristalizare a polimerilor în trei etape: nucleaţia, creşterea şi perfecţionarea cristalelor, corespunzând respectiv etapelor de iniţiere, creştere şi întrerupere a creşterii lanţurilor. Prin măsurători cinetice izoterme de transmisie a luminii polarizate şi dilatometrie s-au determinat valorile energiei de activare ale procesului pentru fiecare din aceste etape, constatându-se un acord satisfăcător între valorile teoretice şi cele experimentale [60].

V.4. Gradul de cristalinitate. Metode de studiere [61].

Prezenţa domeniilor cristaline într-un polimer se traduce, în anumite condiţii, printr-o serie de elemente particulare cum sunt: un clişeu caracteristic de difracţie a razelor X, vibraţii noi în spectroscopia în infraroşu (I.R.), benzi de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) de formă particulară sau, mai simplu, o variaţie a densităţii ori a căldurii de topire a polimerului respectiv. Toate acestea sugerează diferitele metode care pot fi utilizate pentru determinarea importanţei relative a domeniilor cristaline şi amorfe, adică a *gradului de cristalinitate*.

V.4.1. Măsurarea volumului specific

Gradul de cristalinitate se poate determina prin utilizarea unor proprietăţi ale polimerilor ca volumul specific al probelor sau căldura lor de topire.

Lanţurile macromoleculare fiind mai dens împachetate în regiunile cristaline decât în porţiunile amorfe, volumul specific al acestora din urmă depăşeşte cu circa 10% volumul celor dintâi. Din această cauză, polimerii cristalini prezintă, ca regulă generală, un defect de cristalizare exprimat, de exemplu, prin excesul volumului specific în raport cu volumul teoretic calculat pornind de la celula cristalină elementară. Dacă $\bar{v}_c$ şi $\bar{v}_a$ sunt respectiv volumul specific al regiunilor cristaline şi amorfe, iar $\bar{v}$ volumul specific al probei de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

polimer semicristalin (determinat picnometric), la o temperatură T, gradul de cristalinitate g este definit prin relaţia:

$$\bar{v} = g \cdot \bar{v}_c + (1 - g)\,\bar{v}_a \tag{V.31}$$

de unde:

$$g = \frac{\bar{v}_a - \bar{v}}{\bar{v}_a - \bar{v}_c} \tag{V.32}$$

Sau, utilizând densităţile fazelor cristalină şi amorfă ρ_c şi ρ_a:

$$g = \frac{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}}{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}} = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c} \tag{V.33}$$

Aceste relaţii presupun implicit că fazele amorfă şi cristalină sunt domenii perfect definite în matricea polimerului. Se ştie însă că, în realitate, aceeaşi macromoleculă traversează de mai multe ori domeniile cristaline şi amorfe, ceea ce antrenează unele erori în determinarea cristalinităţii prin această metodă.

Determinarea volumelor specifice constituie o metodă utilă de evaluare a proporţiei de fază cristalină şi amorfă din proba de polimer, în special *dacă polimerul se poate obţine în stare complet amorfă*, ceea e permite să se determine *volumul specific al fazei pur amorfe* cu o precizie destul de bună.

Dacă prin difracţie de raze X se poate pune în evidenţă monocristalul polimer şi stabili *celula cristalină a polimerului respectiv*, volumul specific al fazei pur cristaline $\bar{v}_c$ poate fi calculat pornind de la volumul V_m al celulei, de la masa moleculară M_0 a motivului monomer şi de la numărul n de motive conţinute în celula cristalină, folosind formula:

$$\bar{v}_c = \frac{N_A \cdot V_m}{n \cdot M_0} \tag{V.34}$$

(N_A - numărul lui Avogadro).

Dacă celula cristalină a polimerului nu este cunoscută, se etalonează relaţia generală (V.34) cu ajutorul unor eşantioane al căror grad de cristalinitate a fost măsurat prin alte tehnici, de exemplu prin difracţie de raze X.

Această metodă bazată pe măsurarea volumului specific este frecvent utilizată, mai ales că ea nu necesită o aparatură complexă sau costisitoare. Printre altele, ea este foarte potrivită pentru studiul variaţiei cristalinităţii cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatura, fenomenul respectiv putând fi urmărit cu ajutorul unui dilatometru.

În general, pentru o proprietate P_i a sistemului, căreia îi corespund proprietăţile parţiale ale fazelor cristalină P_{ic} şi amorfă P_{ia}, gradul real de cristalinitate g va fi:

$$g = \frac{P_{ia} - P_i}{P_{ia} - P_{ic}} \tag{V.35}$$

În cazul căldurii de topire H:

$$g = \frac{H_a - H}{H_a - H_c} \tag{V.36}$$

Gradul de cristalinitate în funcţie de rezistivitatea electrică ρ este:

$$g = \frac{\rho_a^e - \rho^e}{\rho_a^e - \rho_c^e} \tag{V.37}$$

Alte metode, cum sunt calorimetria şi metodele spectroscopice (absorbţiia în I.R., RMN, difracţia de raze X) se bazează pe măsurarea proprietăţii numai a uneia din faze; acestea sunt în general metode comparative.

V.4.2. Calorimetrie [62], [63]

Gradul de cristalinitate se exprimă, în acest caz, prin raportul dintre căldura de topire măsurată $(\Delta H)_{măsurat}$ şi căldura de topire a corpului cristalin pur $(\Delta H)_{cristalin\ pur}$:

$$g = \frac{(\Delta H)_{măsurat}}{(\Delta H)_{cristalin\ pur}} \tag{V.38}$$

Măsurarea căldurii de topire (de exemplu, prin calorimetrie diferenţială cu baleiaj) necesită o calibrare prealabilă cu ajutorul unor eşantioane de cristalinitate cunoscută.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.4.3. Metode spectroscopice (Absorbţie I.R., R.M.N., difracţie de raze X)

Toate aceste metode se bazează pe compararea maximelor corespunzătoare fazelor cristaline şi amorfe şi necesită, de asemenea, compararea cu eşantioane de referinţă.

Absorbţie în infra roşu (I.R.) [62], [64], [65].

Gradul de cristalinitate se exprimă prin relaţiile:

$$g = \frac{(\varepsilon_{\lambda c})_{măsurat}}{(\varepsilon_{\lambda c})_{cristalin}} \quad si \qquad 1 - g = \frac{(\varepsilon_{\lambda a})_{măsurat}}{(\varepsilon_{\lambda a})_{amorf}} \tag{V.39}$$

în care coeficientul absorbţiei de masă ε_λ dat la o anumită lungime de undă λ este definit de legea lui Beer:

$$\varepsilon_\lambda = -\frac{1}{\rho\, l} \ln \frac{I}{I_0} \tag{V.40}$$

unde l reprezintă grosimea probei; indicii c şi a se referă la coeficienţii absorbţici de masă la lungimile de undă ale radiaţiilor caracteristice vibraţiei moleculare în starea cristalină, respectiv în starea amorfă.

Caracterizarea benzilor specifice în spectrul de absorbţie în I.R. al unui polimer cristalin şi amorf permite evaluarea cristalinităţii cu ajutorul raportului coeficienţilor de absorbţie de masă (relaţiile V.39).

Evident, cazul cel mai favorabil este acela în care există benzi caracteristice pentru fiecare fază, ceea ce permite o măsură absolută a cristalinităţii. De exemplu, în polihexametilen adipamidă (Nylon 6-6), spectrul de absorbţie I.R. prezintă o bandă la $8,8\mu m$ corespunzând exclusiv părţilor amorfe şi o bandă la $10,7\mu m$ pur cristalină. Densitatea optică corespunzătoare acestor lungimi de undă furnizează direct cantitatea de polimer existent fie în stare amorfă, fie în stare cristalină.

Rezonanţă magnetică nucleară (R.M.N.) [62], [66]

Spectrul RMN al unui polimer semicristalin este alcătuit din benzi compozite rezultate din suprapunerea unei benzi largi (provenind din porţiunile cristaline) şi a unei benzi îngustate din cauza mobilităţii nucleelor vecine (pierderea corelării de orientare) (fig. V.31).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

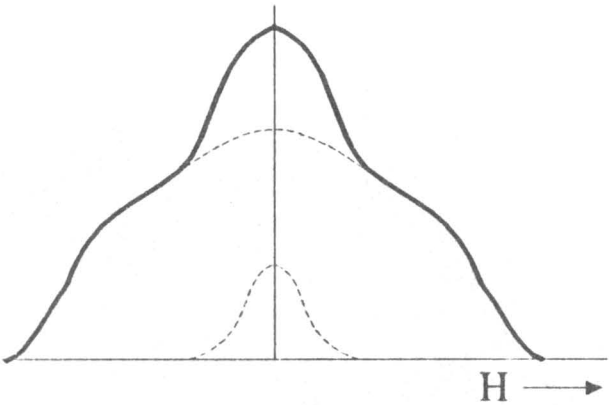


Fig. V.31. Curba de absorbţie R.M.N. a unui polmer semicristalin.

Gradul de cristalinitate se exprimă, în acest caz, prin relaţia:

$$\frac{g}{1-g} = \frac{\text{aria componentei largi}}{\text{aria componentei inguste}} \qquad (V.41)$$

Descompunerea benzilor din spectrul RMN al unui polimer semicristalin permite separarea părţii "mobile" de partea "rigidă". Observăm însă că "mobilitatea" constatată în cadrul RMN (de exemplu, mobilitatea grupelor CH_2) nu este sinonimă cu amorf, ceea ce explică diferenţele observate între cristalinitatea măsurată prin RMN şi cea determinată prin celelalte tehnici.

Difracţia razelor X [5], [62], [67-70]

Este una din cele mai vechi metode de determinare a gradului de cristalinitate al polimerilor.

O diagramă de raze X la unghiuri θ mici reprezintă suma unei reflexii difuze datorată păţilor amorfe şi a unor maxime datorate fazei cristaline. Spectrul polimerului amorf permite să se traseze curba A (fig. V.32).

Şi în acest caz, este suficient, în principiu, să se compare ariile mărginite de maximele de difracţie cu cele de sub reflexia difuză pentru a cunoaşte procentul regiunilor cristaline în polimerul studiat.

Prin aceste metode cristalinitatea poate fi determinată în mod absolut.

Cele mai utilizate metode de determinare a gradului de cristalinitate sunt totuşi cele relative, care folosesc comparaţia cu standarde.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

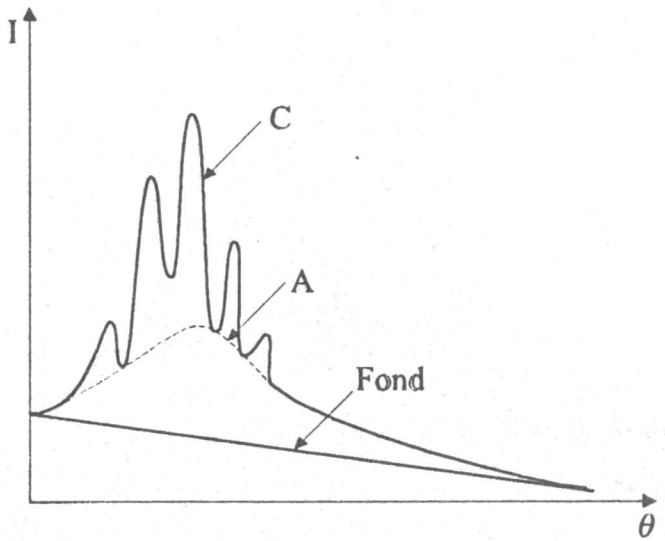


Fig. V.32. Diagrama de raze X a unui polimer semicristalin; C - maxime datorate fazei cristaline; curba A - spectrul polimerului amorf.

Grade de cristalinitate caracteristice (dependente de condiţiile de cristalizare).

Studierea gradului de cristalinitate al unor polimeri cristalizabili cu ajutorul acestor metode a condus la următoarele valori caracteristice [8]:

- polietilena de înaltă densitate: ~ 1 (cristalizare sub presiune înaltă) → 0,7
- polietilena reticulată: de la ~ 0 la 0,3 – 0,4 în funcţie de densitatea de reticulare
- polioxietilena: ~ 0,9
- Nylon 6-6: ~ 0,5 – 0,6
- polistiren izotactic: 0 (atunci când este înmuiat la $T < T_v$); ~ 0,3 la 0,6 dacă este cristalizat între 120 şi 210°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.5. Cristalinitatea indusă prin deformare mecanică. Polimeri orientaţi [71-74]

Sub acţiunea eforturilor caracteristice operaţiilor de prelucrare ca extrudarea, calandrarea, injecţia, filarea, un polimer izotrop suferă o orientare structurală, căpătând un pronunţat caracter anizotrop.

Dacă în polimerii amorfi această orientare reprezintă o simplă regrupare a catenelor dispuse şi încolăcite la întâmplare, în polimerii cristalini fenomenul este mai complex, deoarece poate implica o reordonare a formaţiunilor cristaline sau chiar inducerea cristalizării, cum este cazul cauciucului natural tensionat.

Orientarea nu trebuie confundată cu cristalizarea, acestea fiind distincte, chiar şi atunci când se produc concomitent.

V.5.1. Orientarea polimerilor cristalini prin întindere [75]

Polimerii liniari cristalini supuşi unei forţe de tracţiune suferă un proces de deformare care se caracterizează prin existenţa a trei stadii, cu o trecere foarte pronunţată de la un stadiu la altul (figura V.33). Practic, se supune procesului de întindere mecanică o epruvetă (eşantion de formă paralelipipedică) dintr-un polimer cristalin, obţinut ca atare din procesul de polimerizare.

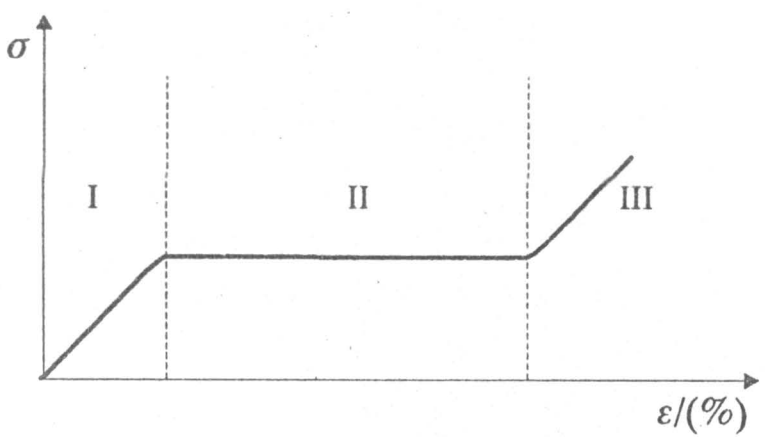


Fig. V.33. Dependenţa tensiunii de întindere σ de alungirea relativă ε pentru polimerii liniari cristalini.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În primul stadiu de deformare (porţiunea I pe curba din figura V.33) polimerul suferă o mică alungire (câteva zeci de procente) proporţional cu tensiunea de întindere şi care este datorată, în principal, măririi distanţelor dintre moleculele catenei liniare. Acest stadiu corespunde *deformaţiei elastice*.

După ce deformaţia elastică s-a încheiat, epruveta supusă la tracţiune suferă imediat o micşorare a secţiunii pe o mică porţiune, formând o depresiune în formă de şea (figura V.34); concomitent se pot forma mai multe şei. După formarea şeii, deşi valoarea forţei de întindere rămâne constantă, alungirea creşte foarte mult (până la câteva sute de procente), proba ajungând de câteva ori mai lungă decât era iniţial. În acest stadiu (porţiunea II pe curba din figura V.33) proba se subţiază foarte mult, şeaua alungindu-se pe seama porţiunii groase a probei.

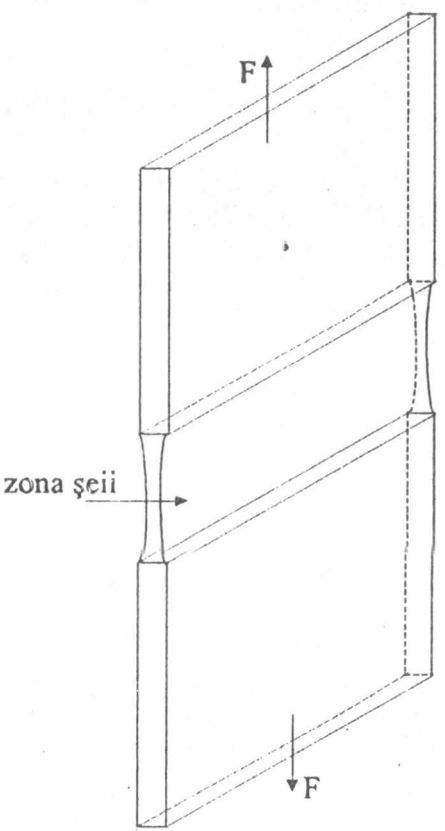


Fig. V.34. Formarea şeii în epruveta supusă la tracţiune.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest stadiu, în timpul căruia şeaua se alungeşte corespunde unei *deformaţii înalt elastice constrânse* a polimerului aflat în stare cristalină.

Când întreaga porţiune groasă a epruvetei s-a transformat în şea, procesul trece în cel de al treilea stadiu (porţiunea III pe curba din figura V.33), care se termină prin ruperea epruvetei. Acest stadiu corespunde *deformaţiei plastice*.

Determinându-se grosimea epruvetei în cele trei stadii, se constată că atât în primul cât şi în cel de al treilea stadiu de alungire, epruveta are pe întreaga lungime aceeaşi secţiune transversală, iar în cel de al doilea stadiu grosimea sa pe diverse porţiuni este diferită (din cauza formării uneia sau mai multor şei).

Studiul structurii şi al proprietăţilor polimerului din zona şeii, arată că acesta se deosebeşte de starea iniţială a eşantionului printr-o structură foarte ordonată, toate domeniile cristaline dovedindu-se a fi orientate după o singură direcţie. Această modificare structurală este consecinţa directă a coexistenţei celor două faze, amorfă şi cristalină, din orice polimer cristalin. Îndreptarea porţiunilor macromoleculelor din zonele amorfe are ca efect distrugerea ordinei existente în cristalitele repartizate dezordonat în zonele cristaline ale polimerului iniţial. În locul cristalitelor distruse, se formează alte cristalite orientate, de data aceasta, paralel cu direcţia de întindere. Această reorientare poate fi urmărită roentgenografic. Astfel, la întinderea polimerului cristalin, inelele de difracţie, care caracterizează polimerul iniţial (figura V.35) slăbesc treptat în intensitate, ceea ce dovedeşte dispariţia cristalitelor. Apoi inelele reapar şi se intensifică, sub forma unor pete punctiforme de interferenţă (figura V.36), ceea ce indică formarea noilor cristalite în număr mai mare.

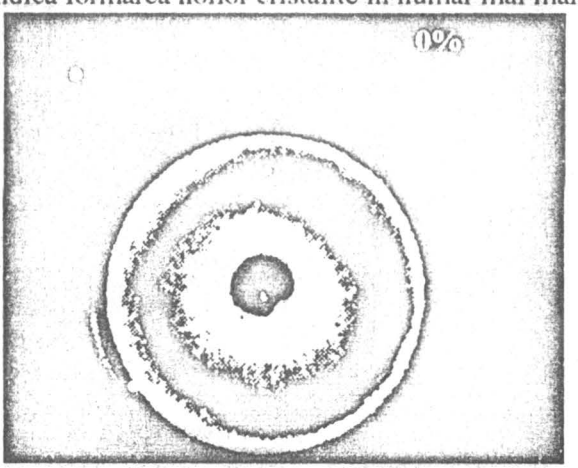


Fig. V.35. Inele de difracţie în roentgenograma polietilenei cristaline, dar neorientate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

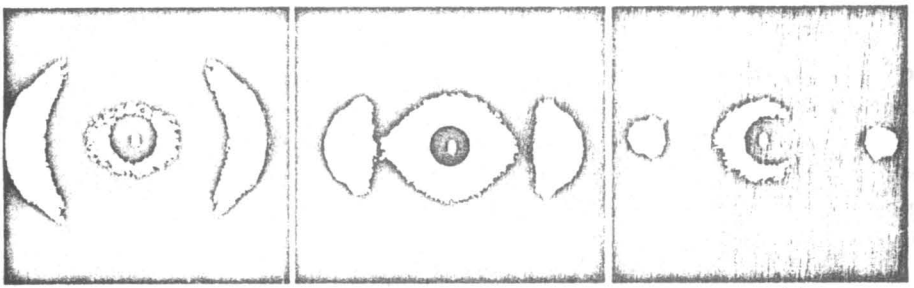


Fig. V.36. Roentgenograme ale unor probe de polietilenă orientate prin întindere: a) alungire 100%; b) alungire 250%; c) alungire 400% [76].

Formarea noilor cristalite are loc foarte repede. De exemplu, în cazul cauciucului natural, aproape 90% din întregul polimer trece în stare cristalină orientată, restul polimerului transformându-se mai lent.

Toate aceste fenomene au loc în salturi şi trebuie privite ca transformări specifice de fază. Se produce un fenomen de *recristalizare*, care constă în schimbarea poziţiei domeniilor cristaline în spaţiu.

Stabilitatea cristalinităţii apărute prin întindere

În absenţa acţiunilor mecanice stabilitatea domeniilor cristaline nu depinde de poziţia lor. În cazul aplicării unei tensiuni uniaxiale de întindere, apare o diferenţă de stabilitate care depinde de mărimea unghiului α dintre direcţia de întindere şi direcţia de dispunere a domeniilor cristaline (figura V.37). Dacă unghiul α este apropiat de zero (catenele orientate practic paralel cu direcţia de întindere), domeniul cristalin este foarte stabil şi temperatura sa de topire este ridicată, deoarece forţa exterioară acţionează împotriva distrugerii domeniului cristalin sub influenţa mişcării termice. Dacă unghiul α este însă apropiat de 90°, domeniul cristalin devine instabil, deoarece, odată cu creşterea tensiunii mecanice care tinde să depărteze catenele macromoleculare, scade temperatura de topire, ceea ce favorizează topirea cristalitelor. Aşadar, la atingerea unei valori determinate a tensiunii de întindere, se produce recristalizarea polimerului, starea cea mai stabilă obţinându-se atunci când toate cristalitele sunt orientate paralel cu forţa de întindere.

Dacă epruveta nu mai este supusă tensiunii după formarea şeii, deformaţia care se dezvoltă în cel de al doilea stadiu rămâne neschimbată, în timp ce deformarea care se produce în primul şi cel de al treilea stadiu se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

relaxează cu o anumită viteză. Micşorarea deformaţiei produsă în cel de al doilea stadiu şi restabilirea dimensiunilor iniţiale ale epruvetei sunt posibile numai prin încălzire la o temperatură apropiată de cea de topire, când macromoleculele capătă din nou mobilitate şi capacitate de răsucire.

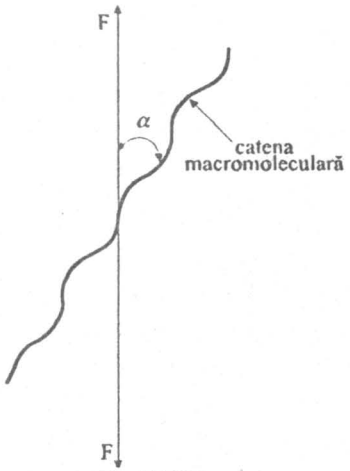


Fig. V.37.

V.5.2. Consecinţe ale orientării prin întindere

Orientarea poate fi *uniaxială* sau *biaxială*, efectele ei asupra proprietăţilor fizice ale polimerilor fiind considerabile; orientarea uniaxială este caracteristică fibrelor, iar cea biaxială peliculelor (filmelor).

Rezistenţa mecanică a produsului creşte în direcţia orientării, fiind redusă pe direcţia normală la aceasta. Astfel, întinderea într-o singură direcţie măreşte rezistenţa fibrelor în direcţia după care s-a efectuat întinderea micşorând corespunzător rezistenţa în direcţiile transversale, ceea ce se manifestă prin scindarea uşoară a fibrelor. Întinderea după două direcţii, a filmelor măreşte rezistenţa în ambele direcţii, dar se micşorează corespunzător posibilitatea de orientare după o singură direcţie.

La orientarea biaxială segmentele catenelor polimere au tendinţa de a se situa paralel cu planul foliei, în direcţii mai mult sau mai puţin aleatoare. În general, filmul posedă o direcţie preferenţială în plan, deşi anizotropia sa este mult mai redusă decât în cazul orientării uniaxiale.

Cerinţele cele mai importante impuse fibrelor sunt *rezistenţa* mare la rupere şi *flexibilitatea*. Pentru atingerea proprietăţilor de rezistenţă este necesară o structură orientată, capabilă să rămână stabilă în timp; orientarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

macromoleculelor de-a lungul axei fibrei duce la creşterea rezistenţei la rupere a acesteia. În acelaşi timp, pentru a imprima fibrei proprietăţi elastice, este necesară o mobilitate accentuată a elementelor structurale. Spre deosebire de polimeri, corpurile formate din micromolecule orientate nu pot să fie concomitent şi elastice şi rezistente, întrucât mobilitatea în ansamblu a moleculelor duce imediat la pierderea orientării şi, prin urmare, la micşorarea rezistenţei în direcţia respectivă; în cazul unei orientări fixe a micromoleculelor, corpul devine solid şi puţin deformabil.

În polimerii cristalini orientaţi se cuplează uşor rezistenţa şi elasticitatea. Datorită structurii specifice a polimerilor cristalini, în care alături de domeniile cristaline înalt ordonate coexistă şi domenii mai puţin ordonate, se realizează elasticitatea înaltă necesară fibrelor sintetice. Orientarea domeniilor cristaline asigură rezistenţa înaltă în direcţia orientării; stabilitatea orientării se realizează tot datorită particularităţilor structurii polimerilor cristalini care nu permit dezorientarea macromoleculelor, acestea fiind legate reciproc în diferitele domenii cristaline.

V.5.3. Orientarea şi relaxarea polimerilor cristalini

Complexul de fenomene condiţionate de orientarea moleculelor polimerului este strâns legat de complexul fenomenelor de relaxare. De aceea, procesele de orientare şi dezorientare sunt foarte sensibile la viteza de aplicare a forţei, la prelungirea acţiunii forţei asupra polimerului, la acţiunea temperaturii şi la alţi factori fizici şi fizico-chimici, în primul rând la introducerea în polimer a unor substanţe străine. Din această cauză, un polimer bine orientat în condiţii determinate (de exemplu, prin încălzire, comprimare sau întindere şi stabilizarea orientării prin răcire) poate să-şi piardă repede starea orientată atunci când este readus la temperatura la care a fost orientat. Se recomandă astfel ca ţesăturile din polimeri sintetici să nu fie spălate cu apă fierbinte şi nici frecate sau stoarse.

V.5.4. Plastifierea mecanică

Creşterea rezistenţei mecanice, a flexibilităţii şi a stabilităţii (la temperaturi joase) prin întindere a condus la elaborarea unui procedeu special de plastifiere, numit *plastifiere mecanică.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În principiu, plastifierea constă în slăbirea forţelor de atracţie intermoleculare dintre catene cu scopul de a mări flexibilitatea şi extensibilitatea polimerului.

Plastifierea mecanică, spre deosebire de plastifierea obişnuită care se realizează prin introducerea în polimer a unor substanţe micromoleculare, nu modifică temperatura de vitrifiere, ci determină numai o scădere importantă a temperaturii de casanţă.

Practic, plastifierea mecanică se realizează prin întinderea polimerului într-o direcţie sau două, la o temperatură superioară temperaturii de vitrifiere T_v (când se produce orientarea macromoleculelor) şi apoi răcirea polimerului aflat în stare tensionată, pentru fixarea noii structuri dobândite.

V.5.5. Metode de punere în evidenţă a gradului de orientare într-o probă de polimer cristalin aflată în stare tensionată [74], [77].

Aceste metode se bazează pe *apariţia anizotropiei proprietăţilor* la orientarea macromoleculelor. În cazul cauciucului natural tensionat, de exemplu, s-a observat o anizotropie însemnată a tuturor proprietăţilor [78].

La orientarea uniaxială în fibre (axa optică coincide cu direcţia de orientare), sistemul va prezenta doi indici de refracţie $n_{||}$ şi $n_{\perp}$ care corespund respectiv direcţiilor paralelă cu axa de orientare a catenelor şi perpendiculară pe această axă.

Indicii de refracţie variază în funcţie de polarizabilitatea optică.

S-a constatat că polarizabilitatea optică (deplasarea norului electronic sau orientarea moleculelor sub influenţa câmpului electric extern, dacă există un dipol permanent) a unei macromolecule este mult mai mare într-o direcţie paralelă cu axa ei, decât într-o direcţie prependiculară pe axă, mobilitatea electronilor fiind mai mare în lungul lanţului macromolecular.

Metoda birefringenţei optice a fibrelor şi filmelor

Această metodă permite să se obţină cel puţin valori relative ale gradului de orientare, pornind de la observaţia că, în general, birefringenţa Δn a polimerilor liniari orientaţi, exprimată prin formula:

$$\Delta n = |n_{||} - n_{\perp}| \qquad (V.42)$$

este *pozitivă*, adică indicele de refracţie este maxim în direcţia paralelă cu axa de orientare a catenelor polimere şi minim în direcţia perpendiculară pe aceasta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(dată fiind dependenţa semnalată dintre indicele de refracţie şi polarizabilitatea optică).

Metoda anizotropiei îmbibării

Atunci când o probă dintr-un polimer orientat uniaxial se îmbibă într-un solvent, îmbibarea este maximă în direcţie perpendiculară pe axa de orientare a catenelor polimere şi minimă în direcţia paralelă cu axa de orientare.

Acest fenomen are loc deoarece legarea şi deci ruperea substanţei într-o direcţie perpendiculară pe axa macromoleculelor este condiţionată de forţele Van der Waals, relativ mici, ceea ce permite solventului să pătrundă în substanţă şi să deplaseze legăturile principale de valenţă perpendicular pe axa proprie. În schimb, în lungul axei de orientare, legăturile covalente intracatenare sunt suficient de intense, ceea ce determină un grad înalt de rigiditate; din această cauză, ele nu permit pătrunderea moleculelor de solvent şi formarea de straturi.

Deci epruvetele cu un grad maxim de orientare vor manifesta îmbibare net mai intensă într-o direcţie perpendiculară pe axa de întindere, decât în direcţia paralelă cu această axă. Se observă că fenomenul este invers celui de birefringenţă normală.

Determinarea coeficientului de dilatare termică

S-a stabilit experimental că, în cazul polistirenului izotactic, coeficientul de dilatare termică al unei fibre tensionate este de două ori mai mare în direcţie perpendiculară pe axa de întindere, decât în direcţia paralelă cu direcţia de întindere.

Măsurarea valorilor modulului de elasticitate la întindere şi la comprimare [65], [79], [80].

Modulele de elasticitate (întindere şi comprimare) sunt mai mari în direcţia paralelă cu întinderea, fapt ce se explică probabil prin forţele de legătură intracatenare mult mai puternice care acţionează în această direcţie.

Alte metode folosite frecvent pentru caracterizarea orientării în polimerii cristalini orientaţi sunt: difracţia razelor X la unghiuri mici [68], [81], [82], spectroscopia I.R. [83], difuzia luminii la unghiuri mici, fluorescenţa polarizată [84], [85], măsurători ale vitezei sunetului [65], [86].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. H. Tadokoro, Structure of Crystalline Polymers, J. Wiley, New York (1979).
2. Developments in Crystalline Polymers, D. C. Bassett, ed., Applied Science Publishers, vol. 1 (1982), vol. 2 (1988).
3. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., 69, 1575 (1965).
4. V. A. Kargin, Special Lectures Presented in the International Symposium on Macromolecular Chemistry in Prague, Ed. Butterworth, London (1965).
5. M. Kakudo, U. Kasay, X-Ray Diffraction by Polymers, Elsevier, New York (1992).
6. E. Barna, L. M. Ionescu, Analele Universității București (Fizică), XXXV, 88 (1986).
7. J. D. Barnal, Disc. Faraday Soc., 25, 7 (1958).
8. B. Lotz, Cristallisation des polymères, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 1, G. F. P., Strasbourg (1982).
9. L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, McGraw-Hill, New York (1964).
10. E. Passaglia, F. Khoury, The Morphology of Crystaline Synthetic Polymers, Academic Press, New York (1982).
11. R. H. Marchessault, J. A. Howson, J. A. Textile Res., 27, 30 (1957).
12. J. W. S. Hearle, J. Appl. Polym. Sci., 7, 1175 (1963).
13. R. S. Manley, Nature, 204, 1155 (1964); J. Polym. Sci. B, 3, 691 (1965).
14. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects, Academic Press, New York (1973).
15. J. Lauritzen, L. Frolin, L. Ross, J. D. Hoffmann, J. Ress. Bur. Std., 79A, 6, 672 (1975).
16. G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson & Cie. Ed., Paris (1969).
17. C. Bunn, T. Alcock, Trans Faraday Soc., 41, 317 (1945).
18. Chimie macromoléculaire, vol. I, G. Champetier ed., Hermann, Paris (1970).
19. R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Growth and Perfection of Crystals, J. Wiley, New York (1958).
20. A. Keller, J. Polym. Sci., 17, 447 (1955).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

21. A. Keller, Phil. Mag., 2, 1171 (1957).
22. A. Keller, A. Connor, Disc. Faraday Soc., 25, 141 (1958).
23. A. Sharples, Introduction to Polymer Crystallization, London (1966).
24. T. Volintiru, G. Ivan, Introducere în fizico-chimia polimerilor, Ed. Tehnică, Bucureşti (1980).
25. E. Barna, L. M. Constantinescu, Rev. Roum. Phys., T36, 1-2, 83 (1991).
26. S. Dumatov, S. Pahomov, Visokomolek. Soed., 1, 18 (1987).
27. R. P. Palmer, A. J. Cobbold, Makromol. Chem., 74, 174 (1964).
28. I. Petrea, L. M. Ionescu, E. Barna, C. Rădulescu, Topics in Physics, 1, Central Institute of Physics, Bucharest (1980).
29. M. Dosiere, Crystal Growth in Polyethylene, in Handbook of Polymer Science and Technology, N. P. Cheremisinoff ed., Marcel Dekker (1989).
30. P. J. Phillips, Polymer Crystals, Rep. Prog. Phys., 53, 549 (1990).
31. R. Bonard, R. Hosemann, McCullogh, Polymer, 4, 199 (1963).
32. A. Barnah, A. Keller, J. Polym. Sci., 5, 1029 (1989).
33. P. Yash Khanna, K. Rekesh, J. Polymer. Sci., 27, 369 (1989).
34. B. Lotz, Structure cristalline des polymères, in Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 8, G. F. P., (1990).
35. A. W. Agar, F. C. Frank, A. Keller, Phil. Mag., , 32 (1959).
36. D. C. Basset, F. C. Frank, A. Keller, Nature, 184, 810 (1959).
37. S. Mitsuhashi, A. Keller, Polymer, 7, 109 (1961).
38. D. C. Basset, F. C. Frank, A. Keller, Phil. Mag., 8, 1739 (1963).
39. V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, J. Polym. Sci., 57, 589 (1962).
40. A. J. Kovacs, A. Gonthier, C. Straupe, J. Polym. Sci., Part C, 50, 283 (1975).
41. P. H. Geil, D. H. Reneker, J. Polym. Sci., 51, 569 (1961).
42. B. Wunderlich, P. Sullivan, J. Polym. Sci., 61, 195 (1962).
43. A. P. Aleksandrov, I. U. S. Lazurkin, J. T. F., 9, 1249 (1939).
44. L. M. Constantinescu, E. Barna, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XLIII, 94 (1994).
45. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, vol. 2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press, New York (1976).
46. The Chemistry of Large Molecules, R. E. Burk, G. Grummit, eds., Interscience Publish., New York (1943).
47. E. Barna, L. M. Constantinescu, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXXVII, 69 (1988).
48. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
49. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., 41, 365 (1945).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

50. L. N. Alexandrov, Cryst. Res. Techn., vol. 29, 1, 105 (1994).
51. W. A. Johnson, R. F. Mehl, Trans. Aime. A(16), 135 (1939).
52. L. M. Constantinescu, E. Barna, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XL-XLI, 75 (1991-1992).
53. J. Stovek, J. Hoffmann, J. Polym. Sci., 10, 104 (1994).
54. J. Mydlarz, Cryst. Res. Techn., vol. 30, 6, 132 (1995).
55. Y. Yeh, J. Jordan, Cryst. Res. Techn., vol. 30, 1, 24 (1995).
56. L. M. Constantinescu, E. Barna, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXXVIII, 63 (1989).
57. E. Barna, L. M. Constantinescu, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXXIX, 57 (1990).
58. J. Rabesiaka, A. Kovacs, J. Appl. Phys., 32, 2314 (1961).
59. E. Barna, L. M. Constantinescu, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXXVI, 69 (1987).
60. E. Barna, L. M. Constantinescu, Analele Universităţii Bucureşti (Fizică), XXXVIII, 69 (1989).
61. J. M. Haudin, Caractérisation de la cristallinité des polymèrs, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 8, G. F. P. (1990).
62. Newer Methods of Polymer Characterization, Bacon Ke, ed., Intrescience Publish., J. Wiley & Sons., New York (1964).
63. B. Ke, Thermal Analysis of High Polymers, Interscience Publish., New York (1964).
64. R. Zbinden, Infrared Spectroscopy of High Polymers, Academic Press, New York (1964).
65. I. Petrea, L. M. Ionescu, E. Barna, Fizica Polimerilor. Metode de analiză fizico-structurală, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti (1963).
66. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, Adv. Polym. Sci., 3, 139 (1963).
67. B. K. Veinshtein, Diffraction of X-Ray by Chain Molecules, Elsevier, Amsterdam (1968).
68. L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York (1969).
69. M. Kakudo, N. Kasay, X-Ray Diffraction by Polymers, Kodansha Ltd. (Tokyo) et Elsevier Publishing Company, Ney York (1972).
70. E. Souffache, Thèse, Université Paris-Sud, Orsay (1989).
71. R. J. Samuels, Structured Polymer Properties, J. Wiley & Sons, New York (1974).
72. I. M. Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Applied Science Pub., London (1975).
73. Developments in Oriented Polymers, I. M. Ward, ed., Applied Science Publishers, London, vol. 1 (1982); vol. 2 (1987).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

74. J. F. Tassin, Orientation dans les systèmes polymères, în Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, vol. 8, G. F. P. (1990).
75. A. E. Zachariades, R.S. Porter, The Strength and Steffness of Polymers, M. Dekker Inc., New York (1983).
76. J. T. Judge, R. S. Stein, J. Appl. Phys., vol. 32, 11, 2357 (1961).
77. G. L. Wilkes, Adv. Polym. Sci., 8, 91 (1971).
78. I. Petrea, L. M. Ionescu, Fizica elastomerilor. Reologie, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti (1981).
79. A. Ciferri, I. M. Ward, Ultra-High Modulus Polymers, Applied Science Pub., London (1979).
80. S. R. Padibijo, I. M. Ward, Polymer, 24, 1103 (1983).
81. S. Röber, P. Bösecke, H. G. Zachmann, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 15, 225 (1988).
82. J. F. Balta-Calleja, C. G. Vonk, X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam (1989), Chap. 6.
83. I. M. Ward, Adv. Polym. Sci., 66, 81 (1985).
84. P. Jarry, L. Monnerie, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 443 (1978).
85. L. Monnerie, Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State, R. A. Pethrick, R. W. Richards, eds., N. A. S. I. Series D, Reidel, Dordrecht (1982).
86. H. G. Elias, Macromolecules, vol. 1, Structure and Properties, Plenum Press, New York and London (1977).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

STRUCTURA SUPERMOLECULARĂ A BIOPOLIMERILOR

VI.1. Biopolimerii şi condiţiile biologice

Compuşii macromoleculari de origine naturală desemnaţi în mod curent sub numele de "macromolecule de interes biologic" sau biopolimeri reprezintă specii chimice de masă moleculară mare care se extrag din ţesuturile animale şi vegetale unde joacă un rol fiziologic important.

Abordarea problemelor fundamentale ale structurii biopolimerilor se face în principiu după metodele aplicate în studiul structurii polimerilor sintetici. Macromoleculele biologice ca şi cele de sinteză pot fi caracterizate după particularităţile lor statistice concretizate în câţiva parametri fizico-structurali remarcabili, cum sunt lungimea lanţului macromolecular, gradul de polimerizare, gradul de polimolecularitate etc.

Macromoleculele biologice presupun totuşi o analiză ceva mai complexă, date fiind specificitatea şi reproductibilitatea care le caracterizează în raport cu macromoleculele nebiologice.

Mediul în care au loc toate procesele biologice este apa. Din această cauză, toate procesele legate de sistemele biologice trebuie studiate luând în consideraţie şi acest element.

Comparând condiţiile în care au loc majoritatea reacţiilor chimice în sistemele biologice cu cele ce pot fi realizate în laborator, se constată că reacţiile biologice se caracterizează prin valori ale energiei de activare cu mult mai scăzute.

Sistemele biologice posedă catalizatori, în număr foarte mare şi pentru o multitudine de reacţii. Aceşti catalizatori sunt cunoscuţi sub numele de enzime. Nu se poate imagina astăzi desfăşurarea unui proces biologic în absenţa acestor enzime. În totalitatea lor, de la cele mai simple până la cele mai complexe, enzimele reprezintă macromolecule care datorită prezenţei unor grupări funcţionale distribuite într-un anumit mod în spaţiu, capătă proprietăţi catalitice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Macromoleculele biologice se caracterizează printr-o stabilitate deosebită şi prin capacitatea de transmitere a unor similitudini de-a lungul erelor, ca şi cum la baza lor ar sta un tipar. Toate reacţiile care au loc, toate fenomenele fizice şi chimice întâlnite într-un sistem biologic se caracterizează printr-o specificitate ridicată, care le deosebeşte de cele petrecute într-un vas obişnuit de reacţie.

În mod firesc se pune întrebarea care este substratul care asigură această specificitate în reproducerea de la scară moleculară la cea de organism a anumitor caracteristici, trăsături, similitidini.

În sistemele biologice există o anumită capacitate informaţională, o memorie în care se înregistrează textura esenţială a tuturor formaţiunilor biologice şi în care este înscris tot istoricul proceselor desfăşurate în celula vie, de la apariţie până la moartea ei.

Astăzi, această cantitate de informaţie înmagazinată în sistemele biologice este asociată cu capacitatea anumitor formaţiuni ale unor macromolecule deosebit de complexe de a permite transcrierea codificată a acestor informaţii. Cu cât o macromoleculă este formată dintr-un număr mai mare de grupe caracteristice şi structura ei este mai complexă, cu atât cantitatea de informaţie înmagazinată va creşte. Funcţia informaţională celulară este atribuită în prezent acelor macromolecule care satisfac în cel mai înalt grad această cerinţă şi anume, acizilor nucleici.

În condiţiile desfăşurării vieţii, dacă s-ar scoate macromoleculele, în locul ocupat de un sistem biologic ar rămâne o îngrămădire de substanţe cu existenţă efemeră, fără coeziune, fără organizare şi care, într-un interval de timp mai scurt sau mai lung, s-ar destrăma, sistemul tinzând către starea de echilibru termodinamic.

Sistemele biologice fiind sisteme deschise, pot realiza eventual stări staţionare, dar în nici un caz stări de echilibru, incompatibile cu o permanentă mişcare şi transformare.

Numai prezenţa biopolimerilor care, datorită factorilor analizaţi, asigură unitatea, funcţionalitatea şi specificitatea biologică, permite realizarea ansamblului de fenomene care se numeşte viaţă, sub toate aspectele ei.

VI.2. Structura supermoleculară a biopolimerilor

Formarea unei macromolecule din moleculele de bază scade gradele de libertate cinetice, de translaţie şi de rotaţie, ale ansamblului. Are loc, aşadar, o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

scădere a entropiei sistemului, ca rezultat al realizării structurii chimice. Cantitatea de informaţie a biopolimerului este deci evident mai mare decât a ansamblului de molecule de bază din care este constituit şi depinde de numărul, natura şi ordinea lor în lanţul macromolecular.

Pe baza unor considerente termodinamice s-a atribuit anumitor formaţiuni biopolimere o structură cristalină aperiodică. Aperiodicitatea cristalină stimulează tendinţa de ordonare intimă a formaţiunilor respective determinând astfel diminuarea entropiei. Cromozomii, identificaţi în prezent cu nucleoproteinele care au la bază acidul dezoxiribonucleic constituie formaţiuni biologic apte de o astfel de comportare. Entropia cromozomilor variază în sensul favorizării conservării şi transmiterii informaţiei biologice ca şi al codificării ei prin intermediul macromoleculelor ADN şi ARN.

Implicarea lanţurilor macromoleculare în *ordonări succesive*, fiecare din ele contribuind la creşterea specificităţii, a conţinutului informaţional al acestora, necesită clasificarea în structuri primare, secundare, terţiare şi cuaternare. Această clasificare a fost introdusă iniţial de Linderstrom-Lang [1] pentru proteine, astăzi fiind extinsă şi la alţi biopolimeri.

Structura primară reprezintă, în această clasificare, structura chimică definită de legăturile chimice principale.

Structura secundară se referă la limitarea gradelor de libertate ale macromoleculelor de bază din cadrul lanţurilor macromoleculare, cu realizarea unor zone ordonate, prin interacţiuni datorită unor forţe electrostatice, punţi de hidrogen sau forţe Van der Waals.

Structura terţiară, în care zonele ordonate sunt la rândul lor aşezate într-un anumit fel una faţă de alta.

Structura cuaternară, care cuprinde agregatele realizate din două sau mai multe macromolecule, cu caracter stabil şi cu o anumită funcţie biologică. Structurile secundară, terţiară şi cuaternară reprezintă structuri de asociere ale biopolimerilor şi sunt cu totul generale şi caracteristice acestei clase de polimeri.

De asemenea, trebuie subliniat faptul că de cele mai multe ori există o strânsă legătură între aceste structuri, a căror separare reprezintă o măsură metodologică arbitrară, deoarece factorii care intervin în definirea şi determinarea oricăreia dintre ele intervin şi în cazul celorlalte structuri. Pe de altă parte, biopolimerul activ din punct de vedere biologic se prezintă ca o unitate a tuturor acestor structuri care, în ansamblu, constituie structura supermoleculară.

Reiese din clasificarea menţionată că gradele de libertate cinetice ale moleculelor de bază scad în ordinea indicată, determinând scăderea de entropie,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

respectiv creşterea cantităţii de informaţie.

Dacă se ţine seama de numărul mare de molecule de bază dintr-o macromoleculă biologică, numărul de conformaţii distincte posibile creşte pe măsură ce sunt implicate mai multe din structurile prezentate mai sus, ceea ce se traduce printr-o specificitate ridicată a funcţiilor biologice ale acestor macromolecule şi explică rolul lor în determinismul sistemelor vii.

VI.2.1. Structura primară

Structura primară sau chimică reprezintă formula chimică raţională sau de structură detaliată, indicând compoziţia, succesiunea, gradul de polimerizare, gradul şi locurile de ramificare ale moleculelor de bază.

Din punct de vedere al structurii lor primare, macromoleculele de interes biologic se pot clasifica în următoarele categorii [2]:

- hidrocarburi naturale: cauciuc natural (cis-poliizopren) şi gutaperca (trans - poliizopren);
- polizaharide: celuloză, amidon, glicogeni, pectine, chitine, heparină, agar;
- polinucleotide: acizi ribonucleici (ARN) şi dezoxiribonucleici (ADN);
- polipeptide: fibrilare (fibroină, colagen, gelatină, cheratină) şi globulare.

De multe ori biopolimerii se deosebesc între ei prin relaţii de izomerie, ca de exemplu, cauciucul natural (cis-poliizoprenul) şi gutaperca (trans-poliizoprenul) (a se vedea cap. III).

Tipurile şi speciile moleculare cele mai numeroase se întâlnesc însă la polinucleotide şi polipeptide, datorită faptului că primele conţin câte patru tipuri principale de molecule de bază (nucleotide), iar celelalte pot fi constituite chiar din douăzeci de aminoacizi diferiţi. Aceşti heteropolimeri par să cuprindă cea mai mare parte din informaţia biologică a sistemelor vii, caracterizându-se printr-o înaltă specificitate.

Biopolimerii sunt reprezentaţi prin toate tipurile de structuri macromoleculare primare, diferind prin izomerie, grad de polimerizare, de polidispersie şi de ramificare, tipuri de molecule de bază şi secvenţarea lor în cadrul lanţurilor macromoleculare.

Stabilirea structurii primare a biopolimerilor comportă, din punct de vedere practic:

- determinarea compoziţiei globale în molecule de bază;
- evaluarea masei moleculare medii şi determinarea ramificării;
- determinarea succesiunii sau secvenţării moleculelor de bază, în cazul copolimerilor biologici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este evident că înainte de a putea aborda studiul complex al unui biopolimer, este necesar ca acesta să fie definit din punct de vedere chimic. Cu alte cuvinte, trebuie determinată formula sa chimică de constituţie, care să cuprindă, pe cât posibil, toţi atomii constitutivi. Cunoaşterea moleculelor de bază şi frecvenţa lor relativă reprezintă deci o etapă inevitabilă în studiul structurii primare a biopolimerilor, după extracţia, separarea şi purificarea lor.

Pe lângă determinarea tipurilor de molecule de bază este necesară determinarea masei moleculare medii.

Analiza chimică propriu-zisă determină, prin metode adecvate de depolimerizare, compoziţia în molecule de bază, grupele terminale şi ramificările care rezultă, iar la sfârşit, în cazul unui copolimer, succesiunea acestor molecule de-a lungul lanţurilor macromoleculare, adică secvenţarea.

În cazul unui homopolimer, problema secvenţării nu are vreo semnificaţie, iar obiectivul studiului structurii primare îl constituie stabilirea tipului de legături, al structurii liniare sau ramificate.

Situaţia este cu totul diferită în cazul copolimerilor biologici. Deşi determinarea masei moleculare este absolut necesară pentru transformarea proporţiilor relative ale moleculelor de bază în compoziţia absolută, totuşi numărul combinaţiilor posibile care corespund la aceeaşi formulă brută este atât de mare, încât determinarea succesiunii moleculelor de bază - aminoacizii sau nucleotidele - reprezintă o problemă esenţială în stabilirea structurii primare a acestor categorii de biopolimeri.

În timp ce deosebirile dintre homobiopolimerii aceleiaşi categorii sunt determinate de moleculele lor de bază, de ramificare, izomerie, sau grad de polimerizare, fiind frecvente sistemele polidisperse, în cazul copolimerilor biologici predomină deosebirile determinate de succesiunea moleculelor de bază, de secventarea lor în lanţurile liniare ale biopolimerului, cu grade de polimerizare bine definite, care indică specii moleculare monodisperse. Specificitatea deosebită a copolimerilor biologici (a proteinelor şi acizilor nucleici) este rezultatul acestei riguroase secvenţări, iar stabilirea, în aceste cazuri, a structurii primare implică abordarea analizei complete a succesiunii moleculelor de bază de la un capăt la celălalt al macromoleculei.

Principiile de determinare a secvenţării sunt cuprinse în două situaţii extreme, în funcţie de lungimea lanţurilor biopolimerilor cercetaţi.

În cazul în care lanţul este relativ scurt, se încearcă degradarea succesivă la capetele lui. Atunci când lanţul este mai lung, dar fragmentele obţinute printr-o degradare selectivă sunt suficient de scurte pentru a fi analizate prin degradare succesivă şi suficient de puţine pentru a fi izolate, hidroliza selectivă combinată este folosită cu succes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hidroliza selectivă combinată, care permite scindarea unui lanţ macromolecular în funcţie de tipul moleculelor de bază, permite obţinerea seturilor de fragmente mai mici, care, din aproape în aproape, conduc la o problemă de aranjare adecvată a unor elemente, asemenea unui mozaic reconstituit din fragmentele sale.

În lucrările de specialitate sunt prezentate date şi rezultate care ilustrează gradul elucidării structurii primare a unor biopolimeri. Proteinelee au constituit din acest punct de vedere surse imediate de informare. Astfel, insulina este prima proteină a cărei structură chimică poate fi considerată complet elucidată [3]. Se ştie, de exemplu, că o specie a acestui hormon are caracteristic o varietate structurală bicatenară cu 21 aminoacizi într-o catenă şi 30 în cea de a doua. Catenele acestui biopolimer sunt reunite de două punţi disulfidice care condiţionează steric distribuţia structurii secundare. Aceste legături de tip covalent indică prezenţa structurii secundare, pe când legăturile disulfidice intracatenare (figura VI.1) dintre aminoacizii 6 şi 11 limitează extensia acestei structuri, tocmai prin mecanismul lor de ordonare periodică a lanţului I.

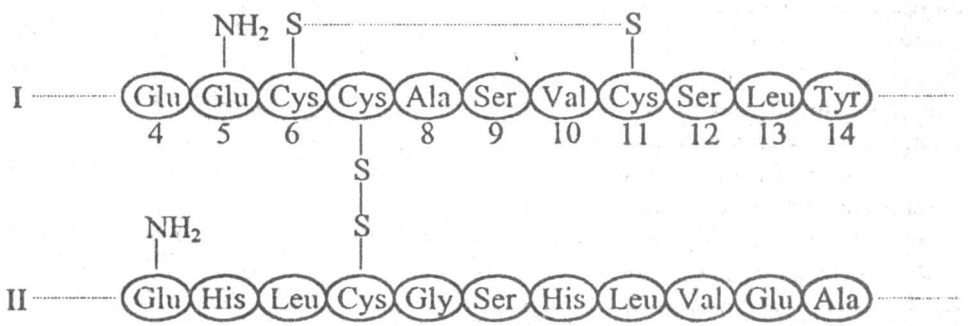


Fig. VI.1. Fragment dintr-o macromoleculă bicatenară de insulină [3].

Astăzi, lista biopolimerilor a căror structură primară a fost descifrată a crescut considerabil [4-13], pe măsura descoperirii de noi metode de fracţionare şi de recunoaştere a produselor de hidroliză selectivă, realizată cu diferite enzime şi în condiţii experimentale variate.

În discutarea structurilor secundară, terţiară şi cuaternară, referirile la structura primară vor sublinia dependenţa configuraţiilor biologic specifice de compoziţia în molecule de bază şi succesiunea lor în biopolimeri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.2.2. Structura secundară

O macromoleculă liniară, în soluţie sau chiar într-un sistem biologic, nu este reprezentată decât parţial prin structura ei primară şi necesită specificarea structurii ei secundare.

Structura secundară este rezultatul existenţei unor segmente similare, dispuse consecutiv în lanţul care constituie molecula de biopolimer, ceea ce determină o anumită periodicitate a distribuţiei forţelor de interacţiune dintre moleculele de bază ale biopolimerului.

Pentru ca să apară aşa-numita structură secundară trebuie să existe o serie de interacţiuni, dependente atât de natura moleculelor de bază cât şi de solvent; acestea determină formarea unei configuraţii preferenţiale, în care moleculele de bază sau elementele structurale sunt dispuse, într-o măsură mai mare sau mai mică, după o anumită ordine. Stereoregularitatea astfel realizată, cu un caracter de cristalinitate internă a lanţurilor biomacromoleculare, stă la baza structurii secundare a acestor macromolecule.

Deoarece ordonarea în structura secundară se face în limitele unghiului de rotaţie internă liberă a legăturilor chimice implicate şi deoarece, în cazul unui biopolimer, moleculele de bază sunt de acelaşi tip, ordonarea va conduce la o spirală cu sensul determinat de condiţiile sterice optime, cu grupele funcţionale orientate asemănător în raport cu axa spiralei [14]. De obicei funcţiile hidrofile ale moleculelor de bază sunt orientate către exterior, realizând un contact maxim cu apa, atunci când aceasta este folosită drept solvent, iar grupele hidrofobe către interiorul spiralei. În felul acesta există uneori condiţii sterice favorabile pentru realizarea unor legături ionice sau a unor legături covalente prin punţi disulfidice, în cazul proteinelor.

În figura VI.2 este indicată, într-o reprezentare schematică, tranziţia unei macromolecule liniare, de exemplu acidul ribonucleic (ARN) monocatenar cu grad înalt de polimerizare, de la starea de macromoleculă liberă cu conformaţie de ghem statistic (a) la cea ordonată în structură secundară pe anumite porţiuni (b) [15].

Distribuţia moleculelor de bază în raport cu elementele de simetrie ale unui lanţ organizat într-o anumită configuraţie, permite realizarea câtorva categorii de structuri:

- Dacă moleculele de bază ale unui lanţ biomacromolecular se dispun alternativ, de o parte şi de alta a unui plan, atunci conformaţia rezultată este de obicei plană:

- Dacă distribuţia implică şi o decalare a moleculelor de bază succesive într-un anumit sens, atunci parcurgerea lanţului obligă, pe lângă translaţia de-a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

lungul macromoleculei, la o rotaţie în jurul unui ax situat în interiorul conformaţiei spiralate rezultate.

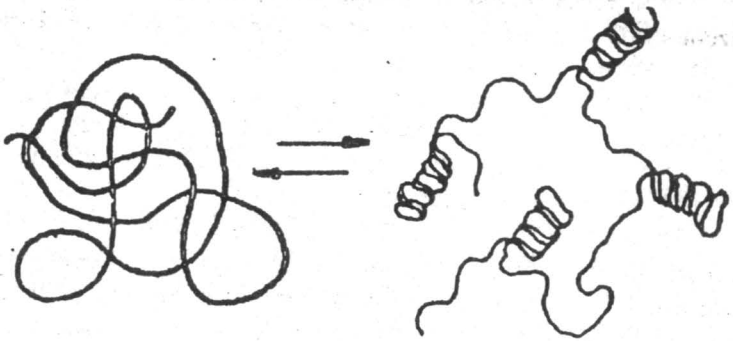


Fig. VI.2. Schema tranziţiei macromoleculei de ARN de la starea de macromoleculă liberă (a) la cea ordonată în structură secundară (b) [15].

Realizarea unor structuri macromoleculare ordonate după una din aceste două alternative reprezintă regulă în cadrul biopolimerilor.

În figura VI.3 sunt reprezentate schematizat unele tipuri de conformaţii liniare sau modelate prin torsionare şi spiralizare.

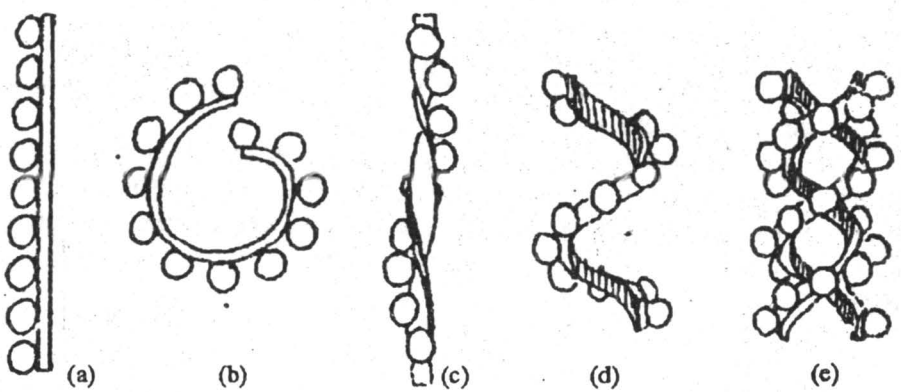


Fig. VI.3. Modele de conformaţii în teoria structurilor biopolimere: macromoleculă liniară reprezentată printr-o lamelă elastică fără deformare sub acţiunea unei forţe active (a) şi deformată în spirală plană (b), torsionare (c), elice simplă (d), elice dublă (e).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un model de lanţ poate să redea o conformaţie plană capabilă de torsionări şi spiralizări în limitele valorilor unghiului de valenţă şi ale rotaţiilor interne frânate, dacă se imaginează lanţul ca un suport al moleculelor de bază. Acest suport care permite torsionarea sau dispunerea în spirală a unităţilor de bază imprimă conformaţiilor caractere sterice care pot fi regăsite în teoria tranziţiilor de conformaţie sub forma unor constante de structură.

Realizarea unei structuri ordonate a moleculelor de bază dintr-o macromoleculă poate avea loc în mai multe feluri:

- din aproape în aproape de-a lungul aceluiaşi lanţ;
- prin legături la distanţe anumite, corespunzătoare unui interval de câteva molecule de bază, cu plierea lanţului macromolecular, astfel încât să se realizeze o structură periodică spiralată sau paralelă în zig-zag;
- prin legături între două sau mai multe catene macromoleculare separate, caz care implică şi o asociere între catene diferite.

Analizând mai îndeaproape cele trei categorii de structuri secundare, observăm că ele pot fi regăsite la diferite tipuri de biopolimeri.

Astfel, prima categorie se întâlneşte la proteine şi reprezintă conformaţia α - helix a lanţurilor polipeptidice după Pauling şi Corey [16].

Din categoria lanţurilor pliate, care realizează o structură spiralată, fac parte structurile β ale lanţurilor polipeptidice din proteine.

Asociaţii intercatenare, cu participarea mai multor macromolecule cu o constituţie de acelaşi tip, sunt cunoscute la acizii dezoxiribonucleici în general, la anumite proteine de tipul colagenului, la unele polizaharide hidrosolubile (scleroglucan, schizofilan) [12], [13], [17], [18].

VI.2.2.1. Forţele intermoleculare

Forţele intermoleculare care participă la stabilizarea unei conformaţii sunt cele care determină în cea mai mare măsură structura secundară a biopolimerilor.

Pe lângă forţele electrostatice, cu rol important în cazul polielectroliţilor care constituie o categorie numeroasă a biopolimerilor, intervin şi alte forţe mai slabe, corespunzătoare unor energii de legătură sub 10-20 kcal/mol. Dintre aceste legături slabe, cel mai frecvent implicate în realizarea structurilor ordonate ale biopolimerilor sunt punţile de hidrogen şi forţe Van der Waals.

În funcţie de modul în care se realizează, prin raportare la catenele macromoleculare, legăturile de hidrogen pot fi clasificate în legături intramoleculare şi intermoleculare; la rândul lor, legăturile intermoleculare pot fi de dimerizare sau de agregare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În figura VI.4 sunt reprezentate schematic principalele tipuri de structuri rezultate, corespunzător acestei clasificări [19].

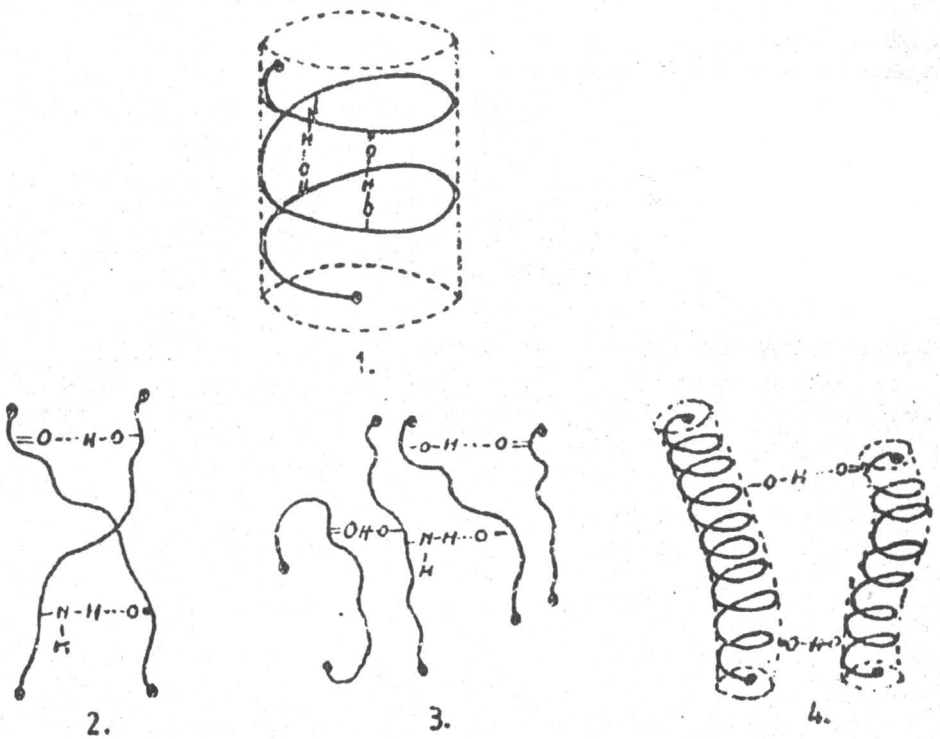


Fig. VI.4. Tipuri de legături macromoleculare realizate prin punţi de hidrogen: 1-intramolecular; 2-intermolecular, de dimerizare; 3- intermolecular, de agregare; 4-intermolecular, de agregare, între catene structurate.

VI.2.2.2. Tranziţii de conformaţie biomacromoleculară

Cea mai studiată tranziţie de conformaţie a biopolimerilor este cea de trecere din starea elicoidală de aranjare a catenelor macromoleculare în starea dezordonată, de ghem statistic. Această trecere este cunoscută sub numele de tranziţie elice-ghem sau helix-ghem.

Tranziţia helix-ghem este una din cel mai frecvent observate la biopolimeri în soluţie, fiind întâlnită la proteine, acizi nucleici şi polizaharide.

Există în principiu două tipuri de structuri ordonate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prima categorie rezultă pe baza legăturilor de stabilizare, de exemplu, a punţilor de hidrogen, orientate paralel cu direcţia de desfăşurare în spaţiu a lanţului, ca în cazul conformaţiei α - helix a polipeptidelor [16], [20].

Al doilea tip, din care reţinem în special structura elicoidală, se realizează prin legături de stabilizare aproximativ perpendiculare pe direcţia de desfăşurare în spaţiu a lanţului, de exemplu, în cazul acizilor dezoxiribonucleici în structura dată de Watson şi Crick [21]. În cazul acizilor nucleici, o astfel de structură poate apare în cadrul unei singure catene (elice monocatenară), între două catene diferite (elice bicatenară) sau trei ori mai multe lanţuri (elice tricatenară, tetracatenară). Elicele tricatenare au fost puse în evidenţă la polinucleotide sintetice [22], colagen [23], polizaharide [13], [24-26].

Acţiunea antitumorală a unor polizaharide hidrosolubile din seria β -1,3-D- glucanilor (schizofilan, lentinan) este legată de conformaţia de elice triplă a acestor polizaharide în soluţie apoasă [27], [28].

Ca şi conformaţiile elicoidale, cele plane se realizează tot după cel de al doilea tip, indiferent dacă legăturile sunt intra- sau intermoleculare.

Aceste conformaţii pot trece dintr-una în alta, astfel încât poate avea loc o tranziţie din conformaţia α-helix a proteinelor în conformaţia β, sau invers, definind o tranziţie: "ordine I" - "ordine II". Sau poate avea loc o trecere din conformaţia elicoidală (α) sau plană (β) în conformaţia dezordonată de ghem statistic, definind o altă tranziţie: "ordine"-"dezordine".

Dintre aceste tranziţii, cea helix-ghem statistic ("ordine"-"dezordine") a fost cel mai mult investigată atât teoretic, cât şi experimental [13], [30].

VI.2.3. Structura terţiară

Pe lângă structura secundară, în cadrul lanţurilor biomacromoleculare mai intervine încă o formă de ordonare care realizează, mai ales între zonele implicate în structura spiralată, o ordonare suplimentară. Acest tip de ordonare apare mai ales la moleculele la care zonele cu structură secundară sunt intercalate între porţiuni mai flexibile şi neordonate, care permit plierea lanţului şi aducerea paralelă a două zone cu structură secundară. Astfel, de exemplu, plierea unor porţiuni cvasirigide specifice structurii secundare a macrolanţului de ARN poate genera interacţiuni locale determinante pentru apariţia structurii terţiare.

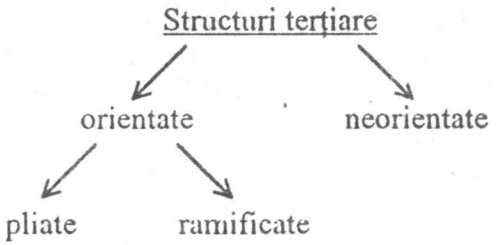
Structura terţiară îndeplineşte în afară de funcţia arhitectonică de relevare a situării în spaţiu a catenelor şi pe aceea de conturare a formei globale a macromoleculei biologice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structura terţiară, spre deosebire de cea secundară, nu prezintă un caracter obligatoriu de periodicitate, fiind consecinţa unor accidente în structura secundară sau a unor particularităţi chimice din diferite puncte ale catenelor.

Realitatea existenţei acestor structuri este importantă, deoarece explică particularităţile funcţionale ale macromoleculelor biologice. Proprietăţile catalitice şi mecanice ale proteinelor sau cele informaţionale ale acizilor nucleici se manifestă cu un înalt grad de specificitate tocmai datorită unor astfel de structuri secundare şi terţiare în care sunt implicaţi aceşti biopolimeri.

Considerarea structurilor terţiare ca derivate, pe de o parte, din structura secundară, iar pe de alta, ca agregări intramacromoleculare ale diferitelor segmente aparţinând aceleiaşi catene principale, a condus în cazul proteinelor şi al acizilor nucleici, ca biopolimeri liniari, la subdivizarea structurilor terţiare în structuri terţiare orientate şi neorientate; structurile terţiare orientate pot fi, la rândul lor, pliate şi ramificate. Această subdivizare a structurilor terţiare poate fi reprezentată schematic în felul următor:



Pentru structurile monocatenare ale acizilor nucleici cu ordonare secundară incompletă, din datele de dicroism de orientare în domeniul ultraviolet al spectrului [31] a fost propusă o structură terţiară, care prezintă alternativele pliată şi ramificată (figura VI.5), formulate de Spirin [32], [33].

Ambiguitatea unei asemenea modelări nu exclude echiprobabilitatea de existenţă a celor două alternative structurale.

Structura terţiară se întâlneşte de asemenea la proteine de tipul hemo- sau mioglobinei, la unele polizaharide hidrosolubile (scleroglucan) [30].

Folosind metoda difracţiei razelor X, Kendrew şi colaboratorii [34], [35] au determinat structura lanţului polipeptidic al mioglobinei (figura VI.6) care apare ca un lanţ pliat după un model complex. Grupul hem se prezintă sub forma unui disc de densitate electronică ridicată. Este pusă astfel în evidenţă natura generală a structurii terţiare a moleculei, dar nu şi structura secundară a lanţului polipeptidic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

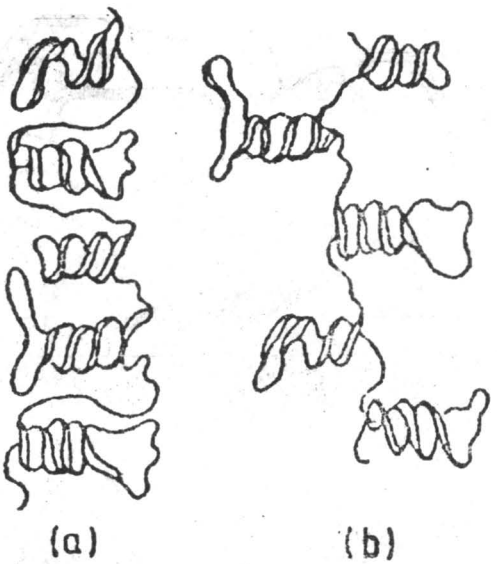


Fig. VI.5. Două variante ipotetice ale structurii terţiare a ARN-ului: (a) plială, (b) ramificată.

În cazul proteinelor de tipul hemo- sau mioglobinei, gruparea hemică, cu structură de porfirină, joacă un rol hotărâtor în realizarea conformaţiei lanţurilor polipeptidice ale acestor proteine. După cum se vede din figura VI.7, hemul se încastrează în spaţiul liber în formă de buzunar, căptuşit cu grupări hidrofobe, în timp ce ionul central de fier din hem este legat prin coordinaţie de restul histidinei. În absenţa hemului, globina este relativ instabilă în soluţii, prezintă un grad de ordonare în elice α [36] şi nu este cristalizabilă, ceea ce indică lipsa unei conformaţii unice în soluţie şi distribuţia statistică a catenei în acest caz. Prin recombinarea globinei cu hemul se realizează toate proprietăţile iniţiale ale hemoglobinei [37].

Evident că numai în anumite cazuri întreaga catenă este stabilizată în cadrul structurii terţiare; de cele mai multe ori capetele lanţului rămân libere, iar conformaţiile macromoleculelor pot prezenta o serie de variante statistice ale acestor porţiuni.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

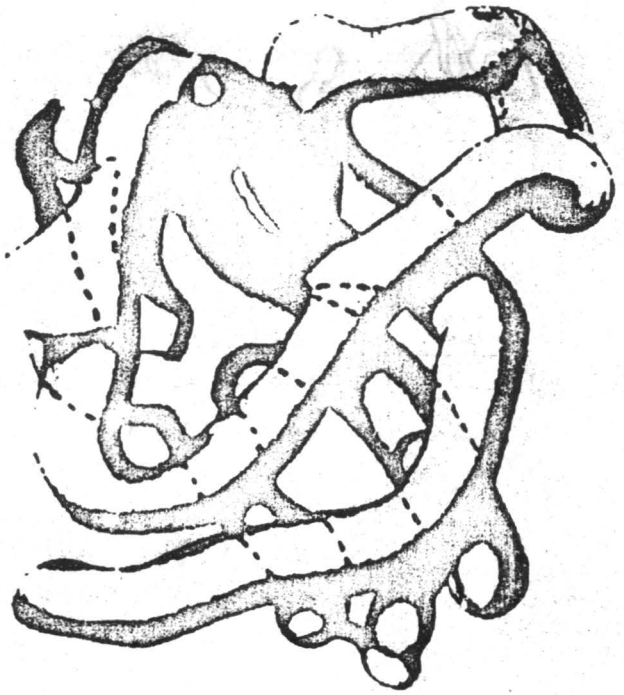


Fig. VI.6. Structura lanţului polipeptidic de mioglobină, la o rezoluţie de 6Å (Kendrew şi colaboratorii) [35], [38].

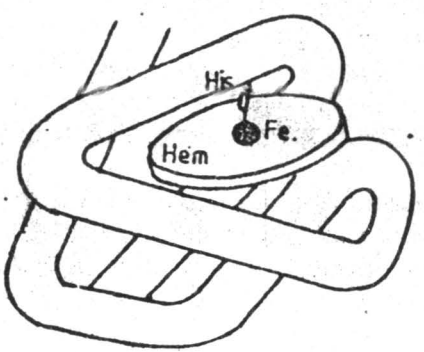


Fig. VI.7. Încastrarea hemului între catenele globinei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.2.4. Structura cuaternară

Structura cuaternară se poate obţine prin agregarea macromoleculelor de acelaşi fel sau de compoziţie diferită.

Practic toate formaţiunile, de la cele mai simple până la cele mai complexe, reprezintă asocieri stereospecifice de molecule, iar biopolimerii, în toată complexitatea lor, apar ca fiind supuşi unor tendinţe de organizare supramoleculară, în care asocierea reprezintă o cale de mărire a specificităţii, caracteristică vieţii şi formelor ei de organizare.

Deseori, prin exagerarea tendinţei de caracterizare chimică a biopolimerilor, a fost neglijată structura lor cuaternară.

Numai în măsura în care structura cuaternară poate fi reconstituită pot fi puse în evidenţă anumite proprietăţi ale unor biopolimeri. De fapt, problemele de structură cuaternară reprezintă cele mai complexe probleme ale biologiei moleculare.

Rolul şi funcţiile cromozomilor, virusurilor etc., ca şi ale celor mai multe nucleoproteine sunt invariabil legate de structura cuaternară.

Pe de altă parte, transformarea energiei chimice în energie mecanică este astăzi unanim atribuită unui complex de proteine cu structură cuaternară specifică.

Factorii care determină structura cuaternară a biopolimerilor sunt, în genral, cei analizaţi în cadrul structurilor secundară şi terţiară, dintre care legăturile de hidrogen şi cele ionice sunt cele mai importante.

Structura cuaternară a hemoglobinelor a fost cel mai bine studiată; astfel, cu ajutorul difracţiei razelor X au putut fi întocmite modelele tridimensionale ale ceelor patru catene separate[4] (figurile VI.6, 7) şi al particulei complete [39], constituind una dintre cele mai strălucite realizări din domeniul descifrării structurii complexe a unor biopolimeri.

În figura VI.8 sunt redate conformaţiile macromoleculare α şi β ale hemoglobinei umane, precum şi modul de aranjare a acestor subunităţi în cadrul proteinei complete.

Structura cuaternară reprezintă forma de organizare supermoleculară a biopolimerilor, care caracterizează anumite formaţiuni biologice, de cele mai multe ori izolabile, rezultate din interacţiunile specifice ale subunităţilor şi conducând la configuraţii spaţiale bine determinate, în care structurile secundară şi terţiară ale componentelor intervin în mod hotărâtor.

[4] Disocierea hemoglobinelor în patru subunităţi a fost pusă în evidenţă sub acţiunea unor factori diferiţi, ca ureea şi mercaptoetanolul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

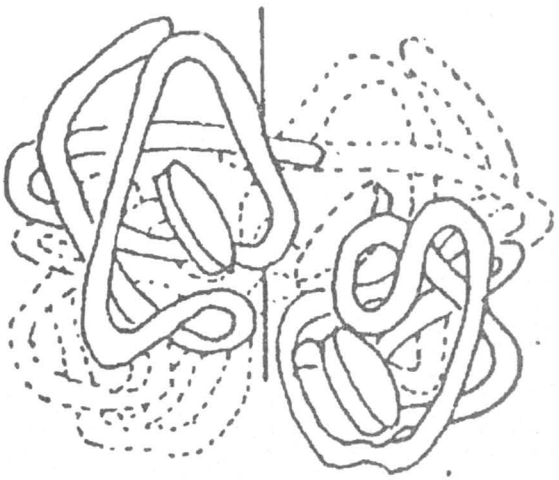


Fig. VI.8. Schema structurii cuaternare a hemoglobinei umane.

Rezultă că numai cunoaşterea compoziţiei chimice a biopolimerilor este cu totul insuficientă pentru interpretarea modalităţilor de reacţie ale acestora. Spre deosebire de moleculele mici, sau de macromoleculele de sinteză, la care proprietăţile pot fi prevăzute şi calculate cu o precizie de multe ori satisfăcătoare, biopolimerii se sustrag de obicei unor astfel de calcule, dacă nu implicăm şi datele referitoare la structura lor secundară, terţiară şi cuaternară.

VI.2.5. Criterii de selecţie şi calcul pentru modelul biomacromolecular cel mai probabil [40], [41]

Teoria sistemelor biopolimere analizează şi clasifică sisteme dinamice cu structură complexă după particularităţi funcţionale care comportă, într-un studiu eficient, analogie şi corelare riguroasă. Analiza unui biosistem afalt în evoluţie continuă presupune relevarea unor caracteristici funcţionale şi ca atare o anumită abstractizare. Imposibilitatea reunirii tuturor condiţiilor de investigare "în vivo" a unui sistem biopolimer cere frecvent folosirea analogiei, prin construirea de modele adecvate. Confruntarea modelului cu "originalul" trebuie să se bazeze pe o corelare concludentă a diferiţilor parametri care descriu cantitativ interdependenţele structural-funcţionale prezentând interes ştiinţific.

Problema construirii unui model biomacromolecular corespunzător conformaţiei de maximă probabilitate este simplificată într-o măsură însemnată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de existenţa unui număr important de rezultate ale analizei structurale. Acest volum mare de date experimentale conferă certitudinea în raport cu criteriul de selecţie ale modelului adecvat, criteriile, la rândul lor, fiind determinate de mulţimea proprietăţilor fizico-chimice ale biopolimerului examinat.

Selecţia modelelor convenabile într-o primă etapă de studiu se face comod în condiţii moderne apelând la calculatoare. Compararea unor difractograme, codificarea unor parametri şi deosebirea conformaţiilor de frecvenţă mare din setul modelelor propuse asigură criteriile de selecţie.

Abordarea matematică a problemei alegerii modelului optim presupune stabilirea unui număr n de parametri P_i (i=1, 2, ..., n) care să descrie concludent cele q conformaţii Q_j (j=1, 2, ..., q).

Alegerea modelului adecvat biomacromoleculei investigate presupune un algoritm propriu în care prezenţa unui parametru dintr-un set $P_1, P_2, ..., P_n$ se indică prin 1, iar lipsa cu 0; referirile cu aceeaşi semnificaţie la conformaţiile $Q_1, Q_2, ..., Q_q$ se fac prin intermediul aceloraşi notaţii.

Numărul tuturor combinaţiilor posibile caracterizate prin conformaţii Q_j şi parametri P_i este 2^{n+q}.

Metodica de calcul urmăreşte găsirea modelului care să corespundă optim tuturor datelor experimentale referitoare la biomacromolecula reală. Un rol primordial revine în astfel de calcule aşa-numitului complex de parametri $p = p(P_1 P_2 \cdots P_n)$.

Problema găsirii modelului de proteină, de exemplu, rezidă în alegerea setului Q de modele care au conformaţii asemănătoare proteinei reale. Această problemă se formulează cerându-se să se găsească Q, cunoscând complexul parametrilor experimentali p.

VI.3. Structura supermoleculară şi activitatea biologică a biopolimerilor.

VI.3.1. Păstrarea şi transmiterea informaţiei biologice

Reproductibilitatea proceselor biologice în cadrul unei generaţii sau a unui şir lung de generaţii de-a lungul erelor, este corelată astăzi cu capacitatea sistemelor biologice de a produce, conserva şi transmite informaţia. În acest

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sens, rolul principal revine biopolimerilor şi, în primul rând, acizilor nucleici.

După funcţia lor informaţională, acizii nucleici pot fi împărţiţi în următoarele categorii:

a) acizii nucleici cu rol de păstrători de informaţie, constituiţi în general din ADN bicatenar;

b) acizii nucleici care reprezintă matricea după care se sintetizează lanţurile polipeptidice, constituind grupul acizilor ribonucleici mesageri sau informaţionali;

c) acizii ribonucleici de transfer, care selecţionează aminoacizii şi îi aliniază în ordinea secvenţării lor din proteina care urmează să fie sintetizată;

d) acizii nucleici ribozomiali, care organizează sinteza proteinelor în sistemele biologice.

Prin intermediul sintezei de proteine, de acizi ribonucleici de toate tipurile, acidul nucleic din genomul[4] celular conţine întreaga informaţie cumulată, necesară proceselor biologice din celulă..

Liniaritatea codificării informaţiei în structura primară a acizilor nucleici ar constitui o cauză de perturbare, sub acţiunea celor mai diferiţi factori, a mesajului care trebuie conservat în genom. Prin realizarea structurilor secundară, terţiară şi cuaternară, acizii nucleici îşi micşorează probabilitatea de interacţiune cu aceşti factori, gradul de protecţie a informaţiei creşte, iar materialul genetic poate să fie conservat. Aşadar, structurile de ordin superior au funcţia de scădere a informaţiei transmisibile, de creştere a specificităţii în raport cu factorii întâmplători care pot interveni.

Copierea mesajului cât şi traducerea lui necesită o structură primară deschisă a acizilor nucleici.

În concluzie, mesajul înscris în structura primară a acizilor nucleici este conservat prin realizarea unor împachetări dense, cu scăderea mare a gradelor de libertate şi este transmis numai în cadrul formelor deschise, care permit citirea directă a mesajului.

VI.3.2. Activitatea enzimatică

Mulţimea şi diversitatea funcţiilor celor aproximativ 10^4 tipuri de proteine dintr-o celulă este consecinţa directă a multitudinii de posibilităţi de combinare ale celor 20 de aminoacizi, chiar în catene relativ scurte în raport cu

[4] *Genom*: grup de cromozomi care formează o unitate.

Cromozom: corpuscul caracteristic nucleului, care se formează în timpul diviziunii celulare indirecte şi este constituit din acizi nucleici (ADN, ARN) şi din proteine; numărul, forma şi dimensiunile lor sunt specifice fiecărei specii. Cu această ocazie reamintim că prin genă, termen frecvent folosit astăzi în biologie, se înţelege o unitate funcţională din molecula de ADN.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cea a acizilor nucleici. Aceasta se datorește faptului că, în cazul proteinelor, specificitatea funcțională este rezultatul unei anumite conjuncturi topografice, realizată prin structurarea tridimensională a unuia sau mai multor lanțuri polipeptidice.

Specificitatea proteinelor se manifestă prin interacțiunea cu practic toate tipurile de molecule din sistemul biologic, inclusiv apa și sărurile anorganice. Pot fi însă evidențiate două feluri de interacțiuni specifice atunci când se realizează un complex între molecula respectivă și proteină, bazat pe o stereospecificitate reciprocă:

- interacțiunea de tip antigen-anticorp[4], în care proteina prezintă două sau mai multe locuri capabile să fixeze selectiv o altă moleculă;

- interacțiunea de tip enzimă-substrat, în care proteina are în special o funcție catalitică, eliberându-se mereu de substratul modificat pentru a primi moleculele nemodificate.

Spre deosebire de informația înscrisă în structura primară a acizilor nucleici, în care orice modificare produsă chiar într-un singur nucleotid și apoi transmisă acidului ribonucleic mesager poate schimba integral mesajul, specificitatea enzimatică este rezultatul utilizării numai a unei părți din structura complexă a catenelor polipeptidice care constituie proteina.

Specificitatea enzimelor față de un anumit substrat este rezultatul unei corespondențe topografice dintre centrul activ și substrat și se manifestă prin transformarea pe care o determină în acest substrat.

Prin fixarea unei molecule într-o zonă receptivă a enzimei, denumită loc alosteric, se poate realiza sau dezorganiza centrul activ, determinând sau inhibând capacitatea enzimatică respectivă. Rolul alosteriei în procesele de reglare celulară este considerat ca fiind de cea mai mare importanță. Modificările de structură terțiară determinate de alosterie au fost dovedite, printre altele, prin cinetica fixării moleculelor de O_2 la hemurile hemoglobinei, care a prezentat modificări conformaționale pregnante cu această ocazie, evidențiate cu ajutorul roentgenografiei [42].

Unele enzime exercită o acțiune mecano-chimică, un exemplu constituindu-l activitatea enzimatică a sistemului format din miozină și actină în complexul caracteristic din structura mușchilor [43]. Teoria enzimatică explică

[4] Combinarea anticorpului cu antigenul reprezintă punerea într-un contact strâns a grupărilor determinante de pe suprafața antigenului cu situsurile de combinare de pe suprafața anticorpului. Grupările determinante apar ca niște proeminențe pe suprafața antigenului, în timp ce cele două situsuri de combinare apar ca niște adâncituri la cele două capete ale moleculei anticorpului. Combinarea lor este deci determinată de complementaritatea reciprocă dintre conturul determinanților antigenici și situsul de combinare. Pe această potrivire, care amintește pe cea dintre un sigiliu (grupare determinantă) și ceara în care își lasă urma (situsul de combinare) se bazează specificitatea imunologică. Amintim că atât anticorpii cât și multe antigene sunt proteine, iar reacția antigen-anticorp este o reacție între două proteine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

procesele succesive determinate de funcţia ATP-zică a miozinei, a cărei activitate se realizează în timpul interacţiunii cu actina, care conduce la conformaţia favorabilă reacţiei enzimatice, în prezenţa cationului Ca^{2+}. Etapele presupuse ale acestui proces sunt prezentate schematic în figura VI.9.

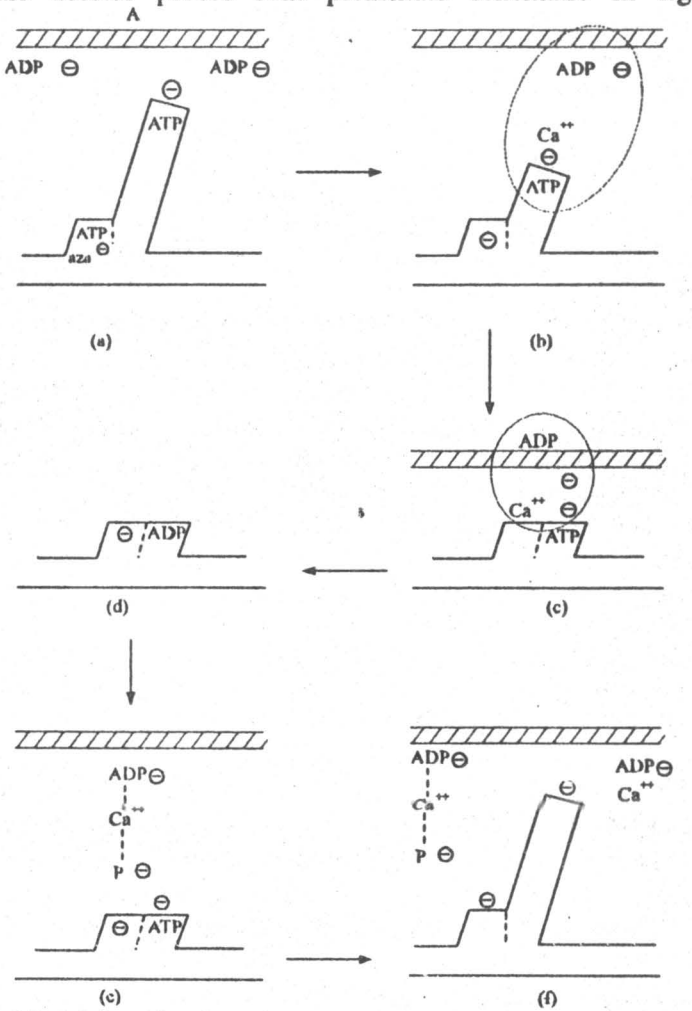


Fig. VI.9. Modelul molecular al contracţiei fibrei musculare formate din actină (A) şi miozină (M): a - ATP la distanţă de ATP-ază datorită repulsiilor electrostatice; b - formarea legăturii MA în prezenţa Ca^{++}; c - contracţia complexului MA; d - acţiunea ATP-azei asupra ATP-ului, desfacerea legăturii MA; e - refosforilarea ADP de pe M; f- revenirea la starea iniţială.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.3.3. Funcţiile mecano-structurale ale biopolimerilor

Mişcarea este o caracteristică evidentă a vieţii. Analiza elementelor care participă la realizarea mişcării organismelor vii a arătat că macromoleculele capabile de contracţie şi destindere, în funcţie de anumite condiţii de mediu, reprezintă suportul material obligatoriu al acestor formaţiuni, indiferent de ce tip sunt.

Stabilitatea formaţiunilor biologice este asigurată de fibre şi reţele bi- şi tridimensionale, realizate prin participarea mai multor catene macromoleculare.

Proteinele care constituie scheletul formaţiunilor stabile din sistemele biologice, pot avea trei tipuri de structuri fundamentale [44]:

- forma de elice α, caracteristică grupului c-m-e-f (cheratină-miozină-epidermină- fibrină);
- forma β, caracteristică fibroinei [45];
- forma stabilizată cu polizaharide, caracteristică colagenului.

Importante din punct de vedere al proprietăţilor mecanice ale biopolimerilor sunt structurile secundare. Colagenul, o proteină cu funcţie structurală deosebită, evidenţiază o structură secundară, căreia i s-a atribuit o elice tricatenară [46]. Această elice tricatenară determină o extensibilitate de peste 10 ori mai mică decât elicea α [23], ceea ce explică stabilitatea formaţiunilor pentru care colagenul constituie scheletul.

Posibilitatea unei supraînfăşurări de dublă elice α [47] sau a unei reţele cilindrico-elicoidală [48] în structura supermoleculară a cheratinei arată gradul ridicat de organizare al acestei proteine, component principal al părului, unghiilor şi al pielii.

Din aceste câteva exemple se poate deduce legătura dintre funcţia plastică a proteinelor şi a altor biopolimeri şi structura lor supermoleculară.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. K. Liderstrom-Lang, Proteins and Enzimes, Lane Medical Lectures, Stanford Univ. Publ., vol. 6 (1952).
2. Chimie macromoléculaire, G. Champetier (Ed.), vol. II, Hermann, Paris (1972).
3. F. Sanger, H. Tuppy, Biochem. J., 49, 463 (1951).
4. E. Margoliash, E. L. Smith, G. Keil, H. Tuppy, Nature, 192, 1121 (1961).
5. R. E. Canfield, C. B. Anfinsen, J. Biol. Chem., 238, 2684 (1963).
6. W. Konigsbreg, G. Guidotti, R. J. Hill, J. Biol. Chem., 236, 1121 (1961).
7. B. S. Hartley, Nature, 201, 1284 (1964).
8. G. G. Brownlee, F. Sanger, B. G. Barell, J. Mol. Biol., 34, 379 (1968).
9. G. G. Brownlee, F. Sanger, J. Mol. Biol., 23, 337 (1967).
10. J. Sturm, G. Weill, Phys. Rev. Lett., 62, 1484 (1989).
11. M. Rinaudo, M. Milas, B. Tinland, Novel Biodegradable Microbial Polymers, E. A. Dawes, ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 349 (1990).
12. M. Rinaudo, ACS Symposium Series No 489, American Chemical Society, Washington, DC, 24 (1992).
13. M. Rinaudo, J. Appl. Polym. Sci.: Appl Polym. Symp., 52, 11 (1993).
14. T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 23, 707 (1955).
15. J. Fresco, Informational Macromolecules, H. J. Vogel, V. Bryson, J. O. Lampen (Eds.), Academic Press, New York (1963).
16. L. Pauling, R. B. Corey, Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 37, 729 (1951).
17. M. Rinaudo, J. Appl. Polym. Sci., 43, 401 (1989).
18. X. Shi, M. Milas, M. Rinaudo, Biopolymers, 30 451 (1990).
19. O. Hörer, Structura biopolimerilor, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti (1970).
20. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 37, 205 (1951).
21. J. D. Watson, F. H. C. Crick, Nature, 171, 737 (1953).
22. G. Felsenfeld, H. T. Mills, Ann. Rev. Biochem., 36, 407 (1967).
23. G. N. Ramachandran, Aspects of Protein Structure, Academic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

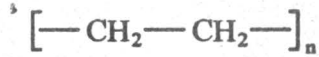
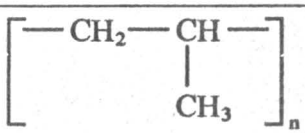
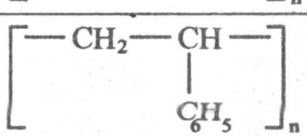
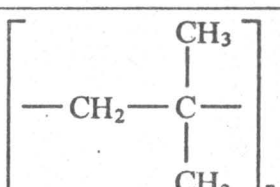
Press, New York (1963).
24. A. Heyrand, P. Salemis, Carbohydr. Res., 2, 135 (1982).
25. M. Rinaudo, M. Vincendon, Carbohydr. Polym., 2, 135 (1982).
26. S. Bo, M. Milas, M. Rinaudo, Int. J. Biol. Macromol., 9, 153 (1987).
27. T. Sato, T. Norisuye, H. Fujita, Macromolecules, 16, 185 (1983).
28. T. Yanaki, Thesis, Osaka University (1984).
29. B. Zimm, N. Kallenbach, Ann. Rev. Phys. Chem., 13, 171 (1962).
30. T. El Ouriaghli, Thèse, Université de Strasbourg (1989).
31. G. A. Dvorkin, A. S. Spirin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 135, 987 (1960).
32. A. S. Spirin, J. Mol. Biol., 2, 436 (1960).
33. A. S. Spirin, Progress in Nucleic Acid Research, J. N. Davidson, W. E. Cohn (eds.), Academic Press, New York-London, vol. I (1963).
34. F. H. C. Crick, J. C. Kendrew, X-Ray Analysis and Protein Structure, Advances in Protein Chemistry (1957).
35. J. C. Kendrew, H. C. Watson, B. E. Strandberg, R. E. Dickerson, D. C. Phillips, V. C. Shore, Nature, 190, 666 (1961).
36. P. J. Urnes, K. Imahori, P. Doty, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 47, 1635 (1961).
37. A. E. Rossi-Fanelli, E. Antonioni, A. Caputo, J. Biol. Chem., 234, 2906 (1959).
38. J. C. Kendrew, R. E. Dickerson, B. E. Strandberg, R. G. Hart, D. R. Davies, D. C. Phillips, V. C. Shore, Nature, 185, 422 (1960).
39. A. F. Cullis, H. Muirhead, A. C. T. North, M. F. Perutz, M. G. Rossmann, Proc. Roy. Soc. London, A, 265, 161 (1962).
40. I. Petrea, Structura polimerilor, E. D. P., Bucureşti (1971).
41. L. M. Ionescu, I. Petrea, Analele Univ. Bucureşti (Fizică), XXI, 69 (1972).
42. H. Muirhead, M. Perutz, Nature, 199, 633 (1963).
43. R. E. Davies, Nature, 199, 1068 (1963).
44. P. R. Blakey, F. Happey, Aspects of Protein Structure, G. N. Ramachandran (Ed.), Academic Press, London-New York (1963).
45. K. M. Rudall, Advanc. Protein. Chem., 7, 255 (1952).
46. G. N. Ramachandran, G. Kartha, Nature, 174, 269 (1954).
47. F. H. Crick, Nature, 170, 882 (1952).
48. G. Swanbeck, Aspects of Protein Structure, G. N. Ramachandran (Ed.), Academic Press, London-New York (1963).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

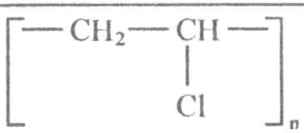
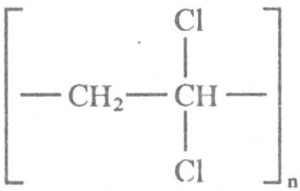
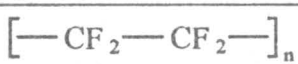
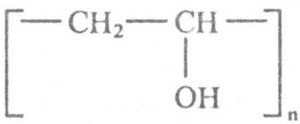
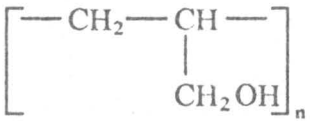
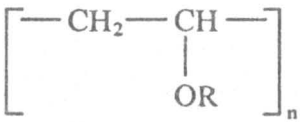
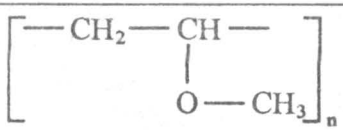
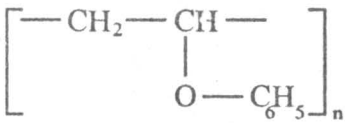
POLIMERII UZUALI ŞI STRUCTURA LOR CHIMICĂ

Tabel A.1

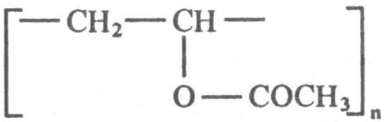
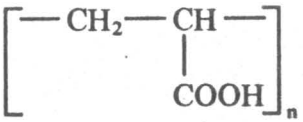
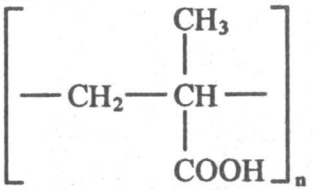
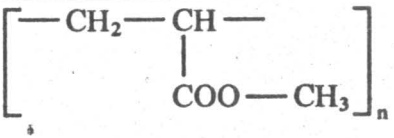
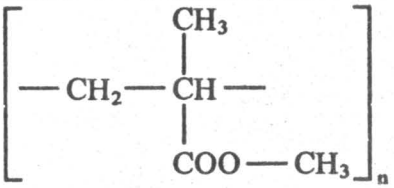
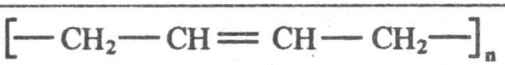
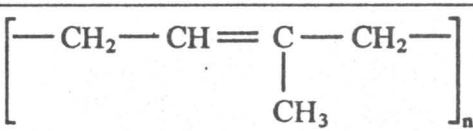
Polimerii organici carbocatenari

Clasa din care face parte polimerul	Denumirea polimerului	Formula (structura chimică)
Hidrocarburi saturate şi derivaţii lor		
Hidrocarburi saturate	Polietilenă	
	Polipropilenă	
	Polistiren	
	Poliizobutilenă	

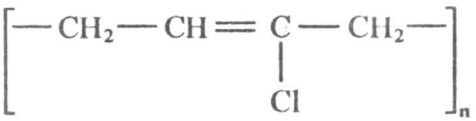
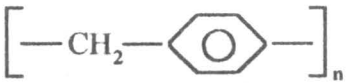
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor saturate	Policlorură de vinil	
	Policlorură de viniliden	
	Politetrafluoretilenă	
Alcooli	Alcool polivinilic	
	Alcool polialilic	
Eteri	*Eterii alcoolului polivinilic*	
	Polieter metilvinilic	
	Polieter fenilvinilic	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

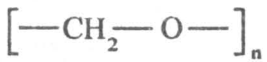
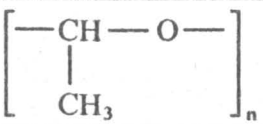
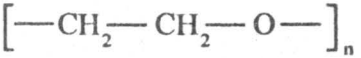
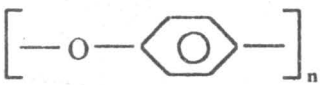
	Poliacetat de vinil	
Acizi	Acid poliacrilic	
	Acid polimetacrilic	
Esteri	Poliacrilat de metil	
	Polimetacrilat de metil	
	Hidrocarburi nesaturate şi derivaţii lor	
Hidrocarburi nesaturate	Polibutadienă	
	Poliizopren	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

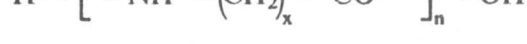
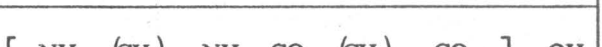
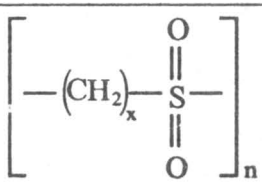
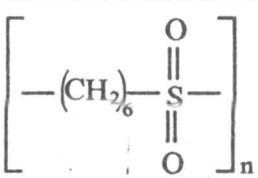
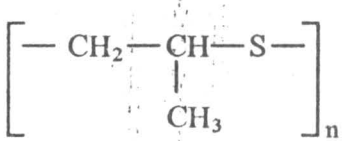
Derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor nesaturate	Policloropren	
Hidrocarburi aromatice	Polimetilen-fenilen	
	Polifenilene	

Tabel A.2

Polimeri organici heterocatenari

Tipul de heterocatenă	Denumirea polimerului	Formula (structura chimică)
Polimeri care conţin atomi de oxigen în catenă	Poliformaldehidă	
	Poliacetaldehidă	
	Polietilen oxid	
	Polifenilen oxid	

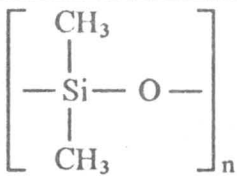
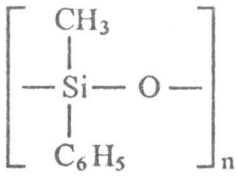
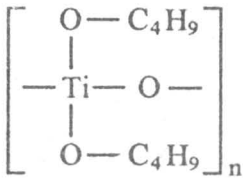
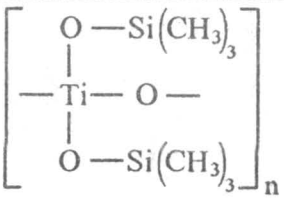
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Polimeri care conţin atomi de azot în catenă	*Poliamide*	 cu x > 1 sau în care R şi R' sunt sau un nucleu benzenic
	Policaprolactamă (naylon 6)	
	Polihexametilen-adipamidă (naylon 6-6)	
Polimeri care conţin atomi de sulf în catenă	*Polisulfone*	
	Polihexametilen-sulfona	
	Polipropilen-sulfidul	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel A.3

Polimeri elemento-organici

Clasa din care face parte polimerul	Denumirea polimerului	Formula (structura chimică)
Polisiloxani (siliconi)	Polidimetil-siloxan	
	Polimetilfenil-siloxan	
Polititanoxani	Polititanoxan oxi-n-butilic	
	Polititanoxan oxi-trimetil-silicic	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 361/1997,
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

VERIFICAT 2017

VERIFICAT 2007

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN – 973 – 575 – 162 – 3

Lei 9700

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro